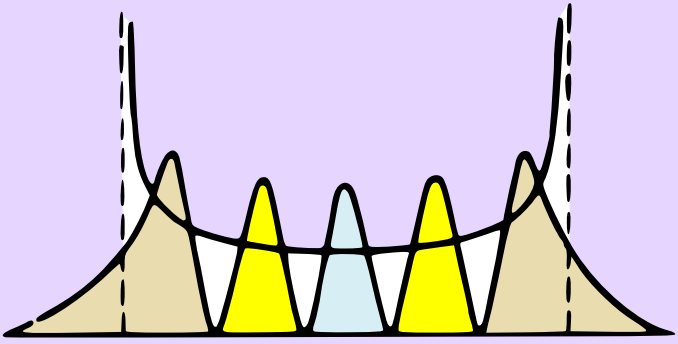
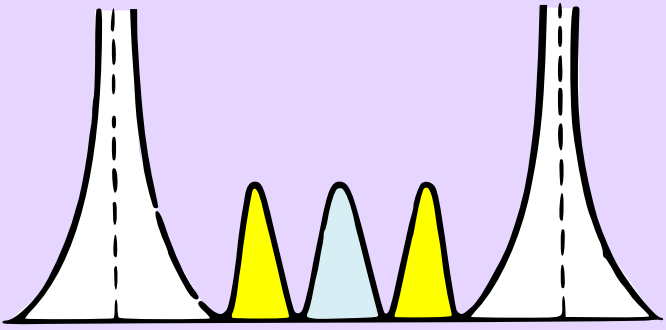
E. Chpolski

PHYSIQUE ATOMIQUE

Tome 2





Éditions Mir Moscou

Э. В. ШПОЛЬСКИЙ

АТОМНАЯ ФИЗИКА

ТОМ II

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ И СТРОЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ОБОЛОЧКИ АТОМА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» МОСКВА

E. CHPOLSKI

PHYSIQUE ATOMIQUE

tome II

Fondements de la mécanique quantique et structure de l'enveloppe électronique de l'atome

ÉDITIONS MIR • MOSCOU

Traduit du russe
par OLEG PARTCHEVSKI

На французском языке

© Издательство « Наука » 1974, с изменениями
© Traduction française Éditions Mir 1978

CHAPITRE I

BASES EXPÉRIMENTALES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

§ 1. Introduction

Durant le siècle courant la physique et avec elle toute notre compréhension du monde environnant subirent de profondes modifications.

Vers la fin du XIX^{e} siècle le système physique se fondant sur la mécanique de Newton et l'électrodynamique de Maxwell-Hertz semblait complètement défini. Mais déjà dans les premières années du XX^{e} siècle, lord Kelvin, l'un des plus remarquables savants du passé dont l'activité scientifique a rempli tout le XIX^{e} siècle, remarqua en conclusion du cours donné à l'Université de Baltimore que l'horizon absolument limpide de la physique de ces temps est néanmoins troublé par deux petits nuages : le résultat négatif de l'expérience de Michelson qui devait trancher le nœud de contradictions posées par le problème de l'éventuel déplacement de la Terre par rapport à l'éther et les lois de rayonnement du corps noir. Le premier nuage bouleversait le tableau des brillants succès de l'électrodynamique de Maxwell-Hertz. Le second montrait les limites de la mécanique statistique basée sur la mécanique classique de Newton dont l'autorité semblait infaillible surtout après les succès de l'astronomie à la fin du XIX^{e} siècle. Ces deux petits nuages sont à l'origine de toute la physique contemporaine qui malgré les craintes du début n'a pas démenti la physique passée qu'on appelle aujourd'hui « classique » mais montra qu'elle n'est pas nécessairement applicable à tous les phénomènes et, en particulier, à ceux dont elle n'a pas tenu compte ou qui étaient inconnus lors de son établissement. En résumé on peut dire qu'à la fin du XIX^{e} siècle les physiciens croyaient qu'ils avaient dégagé l'essence même du monde environnant quand en réalité ils n'avaient scruté qu'une fine couche de sa surface.

Il est connu que les difficultés apparues en électrodynamique des systèmes en mouvement ont conduit à l'établissement de la théorie de la relativité restreinte d'Einstein qui a élargi la mécanique classique en y incluant les lois du mouvement à des vitesses comparables à celle de la lumière dans le vide. Le second problème mentionné par lord Kelvin, le problème du rayonnement du corps noir, conduisit à la limite du XIX^{e} et XX^{e} siècle à la découverte des quanta : du quantum d'action et de la constante de Planck h en 1900, puis, avec les travaux d'Einstein de 1905, du quantum d'énergie $h\nu$ et ces conceptions de quanta dominent toute la physique contemporaine.

Dans le premier tome de l'ouvrage on a examiné en détail les bases expérimentales de la théorie quantique puis on a exposé les éléments de la mécanique quantique dans la formulation de « mécanique ondulatoire » de Schrödinger. On a établi l'équation fondamentale de la mécanique quantique, l'équation de Schrödinger, ayant permis de résoudre les problèmes les plus simples de la mécanique de systèmes microscopiques. On a de même étudié en détail les modifications apportées à la compréhension des lois fondamentales du monde environnant par la théorie quantique : relations d'incertitude, complémentarité, approfondissement du principe de causalité, etc. Ce premier ensemble d'informations sur la théorie quantique doit permettre d'aborder l'exposé systématique des éléments de la mécanique quantique et de ses applications à l'étude de la structure des atomes et des molécules à laquelle est consacré le présent tome. Cependant dans le dessein de rendre ce tome plus indépendant du premier on rappellera au début, sous une forme concise, les bases expérimentales de la théorie quantique.

§ 2. Niveaux énergétiques

A la base de la théorie quantique se trouvent deux groupes de phénomènes. Le premier est lié à l'existence dans les atomes et les systèmes atomiques de niveaux énergétiques et le second, à la dualité des propriétés ondulatoires et corpusculaires se manifestant aussi bien dans les propriétés de la lumière (dans son sens le plus général) que dans les propriétés des particules élémentaires de la matière : électrons, protons, neutrons, etc. Ces groupes de phénomènes sont étroitement liés entre eux. Rappelons sommairement les plus importants de ces phénomènes.

L'existence de niveaux discrets d'énergie découlait déjà, quoique de façon insuffisamment nette, du travail classique de Max Planck où furent postulés les fondements de la théorie des quanta. Dans l'ouvrage publié par Planck vers 1900 il donna la formule obtenue semi-empiriquement de la distribution de l'énergie dans le spectre du corps noir, c'est-à-dire d'un corps absorbant toute l'énergie incidente de la lumière :

$$\varrho_\nu \, d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \, \frac{d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Cette formule confirmait les résultats expérimentaux dans tout le spectre, allant des ondes les plus courtes aux ondes les plus longues. Dans un rapport maintenant historique que Planck fit à la société physique allemande (le 4 décembre 1900) Planck présenta la déduction de sa formule qui, quoique loin d'être parfaite du point de vue de principe de non-contradiction, s'appuyait, et c'est le plus important, sur l'hypothèse, qui sembla à l'époque fort bizarre, que l'émission et l'absorption de la lumière se réalisait non pas de façon continue mais par des portions séparées appelées par Planck quanta (du latin *quantum*, quantité). En même temps fut introduite une nouvelle constante h de dimension de l'action, c'est-à-dire énergie $\times$ temps,

qui rendit célèbre le nom de Planck. Cette constante qui d'après les données actuelles est égale à

$$h=(6{,}625673\pm 0{,}000180)\,10^{-27}\ \text{erg}\cdot\text{s},$$

constitue avec quelques autres constantes universelles l'une des constantes fondamentales caractérisant les phénomènes physiques.

Utilisant sa formule et des données expérimentales Planck calcula les valeurs des principales constantes universelles

$$h=6{,}55\cdot 10^{-27}\ \text{erg}\cdot\text{s},\quad k=1{,}346\cdot 10^{-16}\ \text{erg}\cdot\text{degré}^{-1}.$$

Comme la constante de Boltzmann k est égale à

$$k=\frac{R}{N_0},$$

où R est la constante universelle des gaz connue de façon précise et N_0 le nombre d'Avogadro (nombre de particules dans le mole), il vient

$$N_0=\frac{R}{k}=\frac{8{,}31\cdot 10^{7}\ \text{erg}\cdot\text{degré}^{-1}\cdot\text{mole}^{-1}}{1{,}34\cdot 10^{-16}\ \text{erg}\cdot\text{degré}^{-1}}=6{,}2\cdot 10^{23}\ \text{mole}^{-1},$$

nombre proche de celui fourni par les tables actuelles. Enfin d'après les valeurs du nombre de Faraday et le nombre N_0 calculé par Planck on peut trouver la charge de l'électron. D'après les calculs de Planck $e=4{,}69\cdot 10^{-10}$ U. E. S. C. G. S., nombre qui se rapproche davantage des valeurs précises actuelles ($4{,}80\cdot 10^{-10}$ U. E. S. C. G. S.) que les résultats obtenus à l'époque (avant les travaux de Millikan, cf. t. I, p. 10 à 16) par des mesures directes de e. Le fait qu'avec la formule de distribution d'énergie dans le spectre du corps noir obtenue de façon théorique et les résultats des données expérimentales de cette distribution on pouvait définir avec une grande précision les principales constantes atomiques produisit un grand effet et servit d'argument important en faveur de l'hypothèse fort bizarre de Planck.

Cette découverte a pour ainsi dire concentré l'attention sur la série des contradictions auxquelles s'est heurté à cette époque la physique. Ainsi, par exemple, six mois avant le rapport historique de Planck, en juin 1900, Rayleigh publia une petite note dans laquelle il montra que si l'on appliquait au rayonnement une des lois fondamentales de la mécanique statistique classique, le théorème de l'équipartition de l'énergie par degrés de liberté, on obtiendrait une formule se différenciant radicalement de la formule de Wien et, évidemment, de même, de la formule de Planck (voir t. I, ch. VI). De plus la formule de Rayleigh montre une concentration de l'énergie dans le domaine des ondes courtes alors que la courbe expérimentale tend vers zéro dans le même domaine. Cette situation a été appelée par l'un des théoriciens les plus célèbres de ce temps P. Ehrenfest « catastrophe ultraviolette », quant à G. Lorentz il formula clairement cette difficulté en conclusion de son cours sur le rayonnement thermique donné au Collège de France en pointant son doigt sur le poêle se trouvant dans l'auditoire et prononçant les paroles suivantes : « Les équations de la physique clas-

sique se sont révélées incapables d'expliquer pourquoi ce poêle éteint n'émet pas de rayons jaunes à côté du rayonnement de grandes longueurs d'ondes ».

Le rayonnement du corps noir présente un spectre continu. Les difficultés auxquelles se heurte la physique classique deviennent plus apparentes au cas d'un spectre de raies. En 1885 le savant suisse Balmer montra que les longueurs d'ondes des raies spectrales de l'atome d'hydrogène connues à l'époque peuvent être définies de façon particulièrement précise par la formule

$$\lambda = B\frac{n^2}{n^2-4}, \quad n=3, 4, 5, 6,$$

où B est une certaine constante empirique. Plus tard Rydberg, le célèbre spectroscopiste suédois, remarqua que cette formule présente une forme particulièrement symétrique si on l'écrit pour l'inverse de la longueur d'onde $1/\lambda$; on a alors *)

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{4}{B}\left(\frac{1}{4}-\frac{1}{n^2}\right).$$

En notant par ν l'inverse de la longueur d'onde $1/\lambda$ exprimée en cm^{-1} et liée à la fréquence $\tilde{\nu}$ s^{-1} par la relation $\tilde{\nu}=c\nu$ il vient

$$\nu = R\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right), \quad n=3, 4, 5$$

ou

$$\nu = \frac{R}{2^2}-\frac{R}{n^2},$$

où conformément aux notations utilisées actuellement la constante $4/B$ est désignée par la première lettre du nom de Rydberg R.

Le pas suivant a été franchi par Ritz qui montra que non seulement la série de Balmer mais également les autres séries spectrales connues de l'atome d'hydrogène peuvent être définies par une formule générale

$$\nu = \frac{R}{m^2}-\frac{R}{n^2}, \tag{2.1}$$

où m, constante de la série considérée, est un nombre entier, par exemple $m=1, 2, \ldots$ pour les différentes séries, etc., et n est la séquence des nombres entiers dont le plus petit est de l'unité supérieur à m : par exemple, pour $m=1$ $n=2, 3, 4, \ldots$; pour $m=2$ $n=3, 4, 5$, etc.

Ce résultat peut être représenté sous une autre forme. Puisque les termes du second membre de la formule (2.1) ont la dimension de ν, on peut les appeler fréquences (au facteur constant c près) de l'atome. Ainsi donc, le résultat obtenu par Ritz peut être formulé de la façon suivante : il existe une série de fréquences

$$T_1=\frac{R}{1^2}, \quad T_2=\frac{R}{2^2}, \quad T_3=\frac{R}{3^2}, \quad \ldots, \tag{2.2}$$

*) Voir t. I, p. 308.

et toute fréquence dans le spectre de l'atome d'hydrogène peut être exprimée comme une différence de deux fréquences de la série (2.2) :

$$\nu = T_m - T_n. \tag{2.3}$$

Cette formule importante exprime la loi dénommée principe de combinaison et dont les termes successifs s'appellent termes spectraux. Cette loi s'applique à tous les atomes et, en général, à tous les systèmes atomiques, seule la suite des termes spectraux s'avérant plus compliquée ne constitue plus une simple séquence.

La formule (2.3) exprime la loi fondamentale du rayonnement de l'atome. Cette loi est en contradiction brutale avec les conceptions fondamentales de la mécanique classique et de l'électrodynamique. Selon l'électrodynamique classique le spectre de l'oscillateur anharmonique doit coïncider en fréquence avec son spectre mécanique et ce dernier, d'après la mécanique newtonienne, est composé de la fréquence fondamentale et de ses harmoniques ν, 2ν, 3ν, ...*). Cette loi immuable de la physique classique entre en contradiction absolue avec le principe de combinaison (2.3). On pourrait tenter de résoudre cette difficulté en supposant que chaque terme de (2.2) constitue l'une des fréquences propres de vibrations de l'atome associée à son degré de liberté. Mais alors on entrerait en contradiction manifeste avec les données sur les chaleurs atomiques. En effet, à la température ambiante la chaleur atomique est celle du mouvement de l'atome en bloc et on ne trouve aucune trace de degrés de liberté internes.

C'est Bohr qui le premier (1913) a non seulement compris que le principe de combinaison exprime la loi fondamentale du rayonnement de l'atome mais qui l'a également relié à l'existence de niveaux énergétiques discrets. Selon le premier postulat de Bohr l'atome ne peut se trouver qu'à des états dans lesquels son énergie prend une série de valeurs discrètes. Dans le cas de l'hydrogène cette série est bien la série des termes spectraux (2.2). Dans ces états l'atome n'émet ni absorbe d'ondes électromagnétiques. Selon le second postulat de Bohr, la condition des fréquences, l'émission et l'absorption ne se produit qu'au cours de la transition d'un état à l'autre qui est associée à l'émission ou à l'absorption d'un quantum d'énergie $h\nu$. Le principe de combinaison (2.3) exprime justement cette condition des fréquences :

$$E_m - E_n = h\nu. \tag{2.4}$$

Notons ici aussitôt que quand on parlera de niveaux énergétiques, autrement dit en mécanique quantique, on utilisera habituellement dans ce tome au lieu de la fréquence ν la fréquence angulaire ou pulsation

$$\omega = 2\pi\nu,$$

et au lieu de la constante h la constante $h/2\pi = \hbar$ (appelée souvent aussi constante de Planck) égale à

$$\hbar = (1{,}054407 \pm 0{,}000028) \cdot 10^{-27} \text{ erg·s}.$$

*) Voir t. I, p. 214.

Dans ces notations la condition des fréquences prend la forme

$$E_m - E_n = \hbar\omega. \tag{2.5}$$

La démonstration directe de l'existence de niveaux énergétiques discrets découlait des expériences sur les collisions entre les électrons et les atomes. Les expériences classiques bien connues de Franck et de Hertz montrèrent que jusqu'à l'énergie de 4,9 eV le choc entre les électrons et les atomes de mercure s'effectuait de façon absolument élastique tandis que pour une énergie de 4,9 eV l'électron après le choc perdait son énergie et l'atome passait à son premier état excité*). Et l'énergie de ce premier état d'excitation coïncide exactement avec l'énergie calculée en application de la condition des fréquences au moyen des données spectroscopiques.

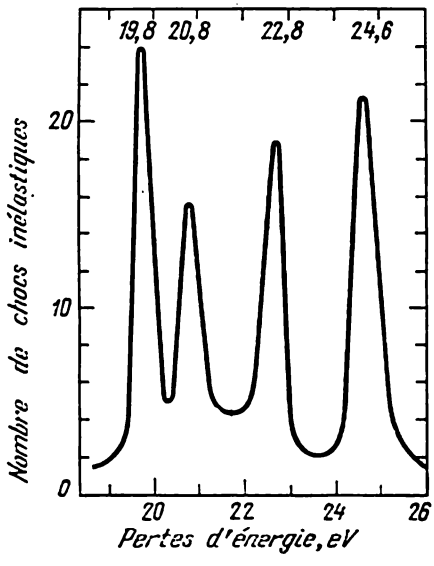


Fig. 1. Démonstration expérimentale de l'existence de niveaux d'énergie discrets de l'atome. Pertes d'énergie de l'électron dans la collision avec l'atome de l'hélium. L'énergie initiale de l'électron est de 25 eV

Actuellement grâce aux grandes perfections apportées à la technique du vide et au développement de l'électronique on parvient dans des expériences de collisions à déterminer de façon précise non seulement le premier, mais également les niveaux énergétiques suivants des atomes et des molécules. Sur la figure 1 on a fourni les résultats des déterminations d'énergies des collisions inélastiques dans l'hélium. L'idée de l'expérience était la suivante. Deux chambres séparées où était réalisé un vide poussé communiquaient par un petit orifice : dans la première se trouvait un canon à électrons, dans la seconde s'effectuait la collision. Dans la chambre à canon un faisceau d'électrons à peu près monoénergétiques était créé qu'on dirigeait par l'orifice dans la chambre de collision où se trouvaient des restes d'hélium sous une faible pression. Les pertes d'énergie subies par les électrons entrant en collisions inélastiques avec les atomes de l'hélium et déviés de la direction du faisceau incident étaient mesurées par la méthode du potentiel ralentisseur**). Sur

*) Voir t. I, p. 280 et suiv.

**) Voir t. I, p. 279. L'expérience décrite ici est une variante de celle de Franck et Hertz mais réalisée sur la base des techniques modernes. Une description de l'expérience analogue dans des vapeurs de mercure voir dans le t. I, § 95.

la figure 1 on a porté en abscisses les pertes d'énergie et en ordonnées les quantités proportionnelles au nombre d'électrons ayant subi des pertes d'énergie correspondantes. Sur l'axe des abscisses en haut du graphique on a donné les pertes d'énergie dues aux chocs inélastiques. Les valeurs plus précises des pertes obtenues dans cette expérience sont : 19,82 eV, 20,61 eV, 20,96 eV, 21,22 eV, 22,92 eV, 23,08 eV.

La courbe de la figure 1 est ainsi une bonne illustration de l'existence de niveaux énergétiques discrets.

§ 3. Photons

Jusque-là il s'agissait de manifestations de propriétés quantiques consistant dans l'apparition de niveaux énergétiques discrets des atomes qui entraient en contradiction avec la physique classique. Les propriétés quantiques apparaissent aussi dans la nature même du rayonnement électromagnétique comme dans la nature des particules élémentaires de la matière : électrons, protons, neutrons. L'ensemble de phénomènes qui s'y rapportent est désigné sous l'appellation générale de « dualité ondes-corpuscules ». Quand il s'agit de rayonnement électromagnétique, cette appellation indique que quoique les phénomènes tels que l'interférence et la diffraction témoignent de façon indiscutable de la nature ondulatoire de la lumière, il existe un ensemble aussi vaste de phénomènes qui de façon également indiscutable témoignent de sa nature corpusculaire. Ces phénomènes ont été examinés en détail dans le chapitre IX du premier tome de l'ouvrage, c'est pourquoi on se limitera ici à leur énumération et à la description sommaire d'une seule expérience, celle de Vavilov et de Broumberg.

Les lois de l'effet photoélectrique des métaux représentent l'une des manifestations les plus évidentes des propriétés corpusculaires de la lumière. En effet, suivant la loi établie expérimentalement par Lenard l'énergie des photoélectrons libérés ne dépend pas de l'intensité de la lumière et n'est régie que par la longueur d'onde : un même intervalle spectral appartenant au spectre solaire ou à une étoile à peine scintillante libère des photoélectrons de même énergie. Einstein a le premier montré que ce phénomène devient compréhensible en faisant l'hypothèse que la lumière est composée de particules singulières dites photons dont l'énergie est

$$E = h\nu. \tag{3.1}$$

Ainsi donc, le quantum d'énergie $h\nu$ découvert par Planck dans les processus d'émission et d'absorption constitue une manifestation de la nature même du rayonnement*). Le processus d'absorption de la lumière réside dans ce cas dans la disparition d'un photon entier et dans la libération

*) Du point de vue historique il est intéressant de noter que Planck supposait et soulignait que seuls les phénomènes d'émission et d'absorption ont une nature quantique. Quant à la nature du rayonnement électromagnétique il lui attribuait un caractère ondulatoire.

à ses dépens de l'électron dont l'énergie est liée à la fréquence de la lumière par l'équation d'Einstein découlant de la loi de conservation de l'énergie :

$$h\nu=\frac{1}{2}mv^2+P, \tag{3.2}$$

où P est l'énergie nécessaire à l'arrachement de l'électron du métal et déterminant le seuil de l'effet photoélectrique. La confirmation expérimentale de l'équation d'Einstein a été fournie par Millikan; de leur côté Loukirski et Priléjaev utilisèrent cette équation à la détermination plus précise de la constante de Planck h.

Si dans les expériences de l'effet photoélectrique on voit apparaître des quanta discrets d'énergie sous forme de photons $h\nu$, il est nécessaire toutefois pour compléter la vision corpusculaire de montrer l'existence de phénomènes où se manifeste l'impulsion du photon. Suivant la théorie de la relativité cette impulsion doit être égale à (t. I. p. 369, 370)

$$p=\frac{h\nu}{c}=\frac{h}{\lambda}. \tag{3.3}$$

L'impulsion du photon se manifeste aussi bien dans la pression de radiation découverte expérimentalement par P. Lébédev que, et cela de façon particulièrement claire*), dans la diffusion des rayons X, car à côté de la diffusion conservant la longueur d'onde des rayons incidents et provoquant l'interférence des rayons X dans les cristaux il existe encore une diffusion incohérente se manifestant dans l'effet Compton. Dans cette diffusion la longueur d'onde des rayons diffusés augmente (et, par suite, l'énergie $h\nu'$ du photon diffusé est inférieure à l'énergie $h\nu$ du photon incident) et chaque événement de diffusion s'accompagne de l'apparition d'un électron de recul. Suivant l'expression imagée de Compton le processus même de diffusion rappelle le « jeu de billard avec des électrons et des photons ». Les détails de ces expériences ainsi que les calculs quantitatifs sont donnés au t. I, ch. IX, p. 366 à 376.

La démonstration la plus éclatante des propriétés corpusculaires de la lumière est fournie par les fluctuations de l'intensité des flux lumineux faibles : si la lumière se conduit comme un flux d'unités discrètes représentées par des photons, alors chaque photon entrant dans l'installation réceptrice produit telle ou telle action, par exemple la libération d'un électron ou une action photochimique élémentaire, indépendamment des autres photons. En général, le nombre de photons qui d'une source même très constante pénètre en l'unité de temps dans le récepteur doit subir des variations (t. I. p. 340 et suivantes). Mais pour des intensités usuelles le nombre de photons est si grand et ses variations en pour cent sont si faibles

*) La pression de radiation ne peut constituer un argument suffisant des propriétés corpusculaires de la lumière, car Maxwell avait prédit l'existence nécessaire de la pression de radiation en s'appuyant sur les propriétés du champ électromagnétique (pression transversale des lignes de force).

qu'on ne peut constater de discontinuité dans le rayonnement. Supposons cependant que le nombre de photons correspondant à l'unité de temps soit très faible (des unités ou des dizaines). Si de plus le récepteur est suffisamment sensible pour pouvoir enregistrer ce faible nombre, alors inévitablement on doit voir apparaître des variations aléatoires, des fluctuations d'intensité enregistrées par le récepteur.

Ces fluctuations ont été tout d'abord décelées pour un rayonnement à ondes courtes, les rayons X et les rayons γ, où l'énergie des photons est très grande et leur nombre pour cette énergie, respectivement petit. Un grand intérêt présentent les fluctuations des flux faibles de la lumière visible découvertes par S. Vavilov et ses collaborateurs, ainsi que par d'autres chercheurs. Dans ces expériences en qualité d'indicateur de lumière on a utilisé l'œil humain qui à l'époque présentait des qualités détectrices de la plus haute sensibilité (à condition d'être maintenu au préalable suffisamment longtemps dans l'obscurité) et possédait une propriété singulière, à savoir l'existence d'un seuil de perception visuelle faisant de l'œil un détecteur particulièrement commode. Cette propriété réside dans ce que l'œil ne perçoit pas la lumière quand l'énergie de celle-ci est inférieure à une grandeur bien déterminée. Supposons qu'on observe des brefs éclats d'une lumière monochromatique; soient n_0 le nombre de photons associés au seuil et absorbés au cours de l'éclat et z le nombre réel de photons absorbés durant le même temps. L'œil verra donc l'éclat si $z \geqq n_0$; si, au contraire, $z < n_0$, la perception visuelle sera nulle et l'œil ne décèlera aucun éclat. Ainsi donc, en affaiblissant l'intensité de la lumière jusqu'aux valeurs proches du seuil et en envoyant vers l'œil des éclats périodiques on peut détecter les fluctuations du nombre z de photons absorbés par la rétine de l'œil en enregistrant le nombre d'éclats observé et en le comparant au nombre d'éclats connu envoyés vers l'œil.

§ 4. Expérience de Vavilov et de Broumberg

De toutes les expériences exécutées sur la base des considérations données la plus démonstrative et soulevant le moins d'objections est l'expérience montée par Vavilov et Broumberg.

L'expérience fut montée ainsi : la lumière de la lampe L (fig. 2) après réflexion sur le miroir m traversait un diaphragme O de 1 mm de diamètre caché par un verre opale, puis par une ouverture dans le disque D mis en rotation par le moteur M atteignait le filtre vert F et, enfin, passait par le coin neutre C permettant d'atténuer la lumière sans modification de sa composition spectrale. L'œil était fixé dans une position déterminée lui permettant d'observer en se servant du miroir G le point rouge provenant de la lampe S. Le moteur M faisant tourner le disque D à la fréquence d'un tour par seconde laissait passer la lumière périodiquement en 0,1 s tout en la retenant durant 0,9 s.

Si maintenant on dispose entre le disque et l'œil le biprisme de Fresnel P constituant un instrument d'optique décomposant le faisceau incident

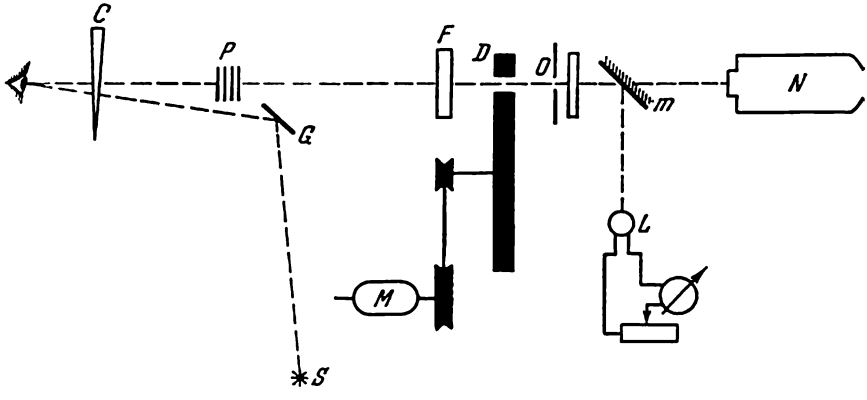


Fig. 2. Schéma de principe de l'expérience de Vavilov et de Broumberg

en deux faisceaux de la même façon que les miroirs de Fresnel*), alors en observant le diaphragme O, si l'intensité de la lumière verte est suffisante, on voit dans le champ visuel le point rouge S fixant l'œil et à côté placées symétriquement deux taches d'interférence vertes. Il est bien connu que la nature des figures d'interférences est indépendante de l'intensité de la source : si on photographie les franges d'interférences d'une source d'intensité très faible pendant plusieurs jours, on obtiendra sur la plaque des franges d'interférences (dans le montage décrit on obtiendrait des anneaux brillants) ne différant aucunement des franges obtenues avec une intensité suffisamment grande. Du point de vue corpusculaire les franges brillantes sont obtenues par l'impact des photons séparés en des points déterminés de la plaque ou de la rétine de l'œil de l'observateur. Si, comme dans le montage de l'expérience décrite, la lumière traverse périodiquement l'ouverture du disque en rotation sous forme d'éclats et si l'intensité de la lumière est très faible, on devra observer des fluctuations suivant que le nombre de photons, atteignant la rétine à l'endroit où se forme l'image de telle ou telle tache brillante, soit suffisant ou non pour produire l'intensité dépassant le seuil de perception. L'expérience montra que quand l'intensité de la lumière verte est suffisamment voisine de celle du seuil, les deux taches vertes subissent des fluctuations bien nettes l'une par rapport à l'autre : pour certains passages à travers l'ouverture dans le disque D on observe deux taches, pour d'autres, on ne voit que la tache supérieure ou inférieure. Enfin, pour certains passages à travers l'ouverture les taches brillantes disparaissent complètement. Cela montre que le phénomène est dû à des fluctuations séparées du nombre de photons formant les taches vertes : quand leur nombre est supérieur à n_0, la tache est visible, s'il est inférieur à n_0, la tache disparaît.

*) Voir G. Landsberg, *Optique*, 4e édition, 1957 (en russe).

Il est en tout cas évident que ce phénomène n'est pas relié à la fatigue de l'œil ni à d'autres causes physiologiques. Ces observations ont également été traitées quantitativement par le recours au calcul des probabilités : on déterminait la probabilité de l'apparition simultanée des deux taches. Pour un nombre suffisant d'observations les résultats concordaient assez bien avec les exigences de la théorie des phénomènes aléatoires et pour un nombre de photons n_0 associé à l'intensité du seuil en accord avec les autres déterminations on avait obtenu $n_0 \sim 50$.

§ 5. Propriétés ondulatoires des particules de la matière

Si pour la lumière et le rayonnement électromagnétique en général les phénomènes quantiques se manifestent par l'apparition de propriétés corpusculaires à côté des propriétés ondulatoires, pour des particules de la matière, électrons, protons, neutrons, atomes, les phénomènes quantiques résident dans l'existence de propriétés ondulatoires à côté de propriétés corpusculaires. Ainsi donc, la dualité onde-corpuscule est aussi bien propre au rayonnement électromagnétique qu'aux microparticules.

La nature corpusculaire, atomistique de la matière est confirmée de façon évidente par de nombreux phénomènes, en particulier, par l'étude du mouvement brownien qui par son essence constitue un phénomène de fluctuation. La démonstration la plus évidente est fournie par les photographies de Wilson ou, si l'on utilise un appareillage moderne, par les photographies des traces des particules sur des émulsions photographiques spéciales (fig. 3). Toutes ces photographies montrent avec une évidence complète que la trace est laissée par le passage de la particule. Toutefois de Broglie (1924) a eu la hardiesse d'étendre également la dualité onde-corpuscule à ces microobjets. C'est précisément de Broglie qui a postulé la possession par ces particules de propriétés ondulatoires. Avec cela la liaison entre les propriétés corpusculaires se caractérisant par l'impulsion p (pour des vitesses de beaucoup inférieures à celle de la lumière l'impulsion p est égale à la quantité de mouvement mv) et les propriétés ondulatoires caractérisées par la longueur d'onde λ était établie au moyen de la même constante de Planck h caractérisant les propriétés quantiques de la lumière. Pour les

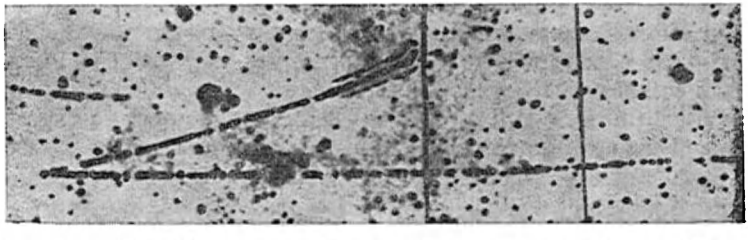


Fig. 3. Photographies des traces de particules dans des émulsions nucléaires

électrons et les autres microobjets il est plus rationnel de récrire la relation (3.3) sous la forme

$$\lambda=\frac{h}{p}=\frac{h}{mv} \tag{5.1}$$

(cette dernière expression est vérifiée pour des vitesses non relativistes).

Au début des années vingt quand on se souvenait encore de la sensation soulevée par les travaux ayant démontré la réalité de l'existence des atomes, cette hypothèse sembla encore plus singulière que l'hypothèse de Planck sur la discontinuité des processus d'émission et d'absorption du rayonnement électromagnétique. Cependant au début au succès de l'hypothèse de de Broglie contribua la possibilité d'explication parlante de la règle de quantification des orbites circulaires postulée par N. Bohr (t. I, p. 416 et suivantes). Puis suivirent de nombreuses expériences qui la confirmèrent de façon aussi évidente et parlante que la démonstration de la nature corpusculaire de ces mêmes objets. Ces expériences ont été décrites en détail au chapitre X du premier tome. Pour des électrons accélérés par un potentiel de V volts la formule (2.9) du tome I après substitution des valeurs numériques aux constantes h, m, e prend la forme

$$\lambda=\sqrt{\frac{150}{V}}\,\text{Å}.$$

Ainsi donc, la longueur d'onde des électrons pour un potentiel d'accélération de 150 V est égale à 1 Å. Pour obtenir des phénomènes d'interférence avec des ondes de de Broglie il faut donc se servir de méthodes utilisées dans l'étude (ou lors de l'analyse radiocristallographique) de l'interférence du rayonnement X. Donc la réflexion par des monocristaux des électrons

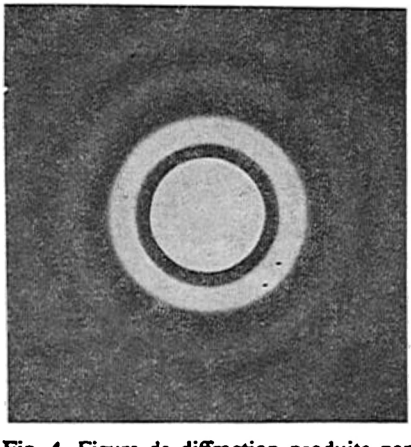


Fig. 4. Figure de diffraction produite par la lumière s'échappant d'un petit orifice (0,2 nm)

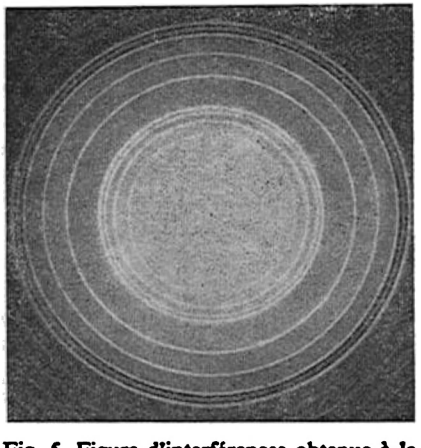


Fig. 5. Figure d'interférences obtenue à la traversée par un faisceau d'électrons d'une mince feuille de béryllium

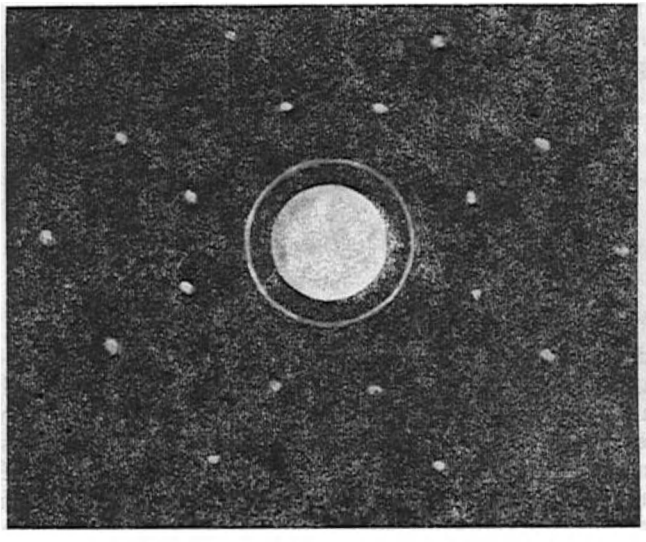


Fig. 6. Neutronogramme obtenu à la traversée d'un cristal par un flux de neutrons lents

monoénergétiques (correspondant au rayonnement X monochromatique) s'effectue sous des angles satisfaisant à la formule de Bragg-Wulff*)

$$n\lambda = 2d \sin \varphi.$$

Pour un flux d'électrons polyénergétiques (correspondant au rayonnement X « blanc ») dans des installations appropriées on observe les figures d'interférences de Laue. Enfin, à la traversée de systèmes microcristallins (dont l'exemple est fourni par des minces feuilles métalliques) on observe des figures d'interférences typiques composées d'anneaux brillants et sombres. L'exemple d'une telle photographie est donnée sur les figures 4 et 5.

Sur la base de toutes ces méthodes s'est développée l'analyse électronographique constituant un complément précieux à l'analyse aux rayons X.

Des phénomènes d'interférence s'observent enfin pour des flux de particules lourdes, protons et surtout neutrons. Sur la figure 6 on a donné des figures d'interférences typiques se formant au passage d'un flux de neutrons polyénergétiques**). Actuellement sur la base de ces phénomènes on voit se développer la diffractométrie neutronique structurale constituant un appoint important aux méthodes d'analyse par diffraction aux rayons X et aux électrons.

*) Compte tenu de l'indice de réfraction au cas d'électrons lents (voir t. I, p. 419).

**) Les neutrons n'agissent pas directement sur l'émulsion photographique. Mais si on applique sur la plaque photographique un mince film d'indium, alors au point de percussion du neutron s'amorce une réaction nucléaire qui libère des électrons et produit l'effet photochimique sur la plaque photographique.

CHAPITRE II

APPAREIL MATHÉMATIQUE DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE DE SCHRÖDINGER

§ 6. Introduction

Abordons maintenant l'exposé systématique des fondements de la mécanique quantique. Dans le premier tome on a vu que l'équation fondamentale à l'aide de laquelle on résout les problèmes concrets de la mécanique quantique est l'équation de Schrödinger. Au cours de l'établissement de l'équation dans le premier tome on s'est appuyé sur les propriétés ondulatoires manifestées par les microparticules en mouvement : la mécanique quantique était ainsi conçue comme une mécanique ondulatoire. Maintenant on envisagera la mécanique quantique comme une mécanique de petites particules dont le mouvement obéit à des lois étranges se différenciant de façon essentielle des lois du mouvement des corps macroscopiques. Ayant en vue ces deux considérations on construira le système de la mécanique quantique d'une part en restant le plus près possible du schéma logique de la mécanique corpusculaire classique et pour, d'autre part, tenir compte de la nature singulière des petites particules on utilisera dans la mécanique quantique des grandeurs de nature mathématique différente.

On commencera ce chapitre par formuler certaines définitions et postulats formant l'assise même de la mécanique quantique. Puis sans fournir de démonstrations et sans faire appel à la nature ondulatoire des électrons et des autres microparticules on formulera l'équation de Schrödinger en développant le système de la mécanique quantique.

§ 7. Opérateurs linéaires

Pour le développement du système de la mécanique quantique il s'est avéré nécessaire d'introduire la notion mathématique d'opérateur. Cela signifie qu'à partir d'un certain objet mathématique ψ au moyen d'une opération déterminée F on obtient un autre objet φ de même nature. Dans les cas où il faut souligner la nature opératorielle de telle ou telle grandeur ou opération on désignera cette grandeur par une lettre appropriée affectée du signe $\wedge$. Alors l'opération précédente peut être écrite symboliquement sous la forme du produit :

$$\varphi = \hat{F}\psi.$$

Cette expression se lit ainsi : « $\hat{F}$ opérant sur ψ produit la grandeur φ ».

Dans ce chapitre par les grandeurs ψ on entendra les fonctions $\psi(x_1, x_2, \ldots)$ d'un certain nombre de variables réelles indépendantes $x_1, x_2, \ldots$ (d'autres exemples et un cas plus général seront examinés dans le chapitre III). Par suite le rôle de l'opérateur consistera à effectuer selon une règle bien définie une opération sur la fonction $\psi(x_1, x_2, \ldots)$ qui produira une autre fonction $\varphi(x_1, x_2, \ldots)$ du même nombre de variables.

Par exemple, si la fonction $\varphi(x)$ est obtenue à partir de $\psi(x)$ par dérivation, on peut écrire :

$$\varphi(x)=\frac{d}{dx}\psi(x)=\frac{d\psi(x)}{dx}. \tag{7.1}$$

Cette égalité exprime le fait qu'à chaque fonction $\psi(x)$ l'opération $\frac{d}{dx}$ fait correspondre la fonction $\varphi(x)=\psi'(x)$ de même espèce. Dans ce cas la notation $\frac{d}{dx}$ est justement l'opérateur agissant sur la fonction $\psi(x)$. Un autre exemple est fourni par la multiplication de la fonction $\psi(x)$ par la variable indépendante x :

$$\varphi(x)=\hat{x}\psi(x)=x\psi(x). \tag{7.2}$$

Dans ce cas également à chaque fonction $\psi(x)$ la variable indépendante fait correspondre une autre fonction $\varphi(x)=x\psi(x)$. La variable indépendante peut donc être prise pour un opérateur désigné par $\hat{x}$.

On exigera que ces fonctions puissent s'additionner et être multipliées par des nombres complexes en appliquant les règles usuelles de l'algèbre, les grandeurs obtenues étant de même espèce. Il en découle que les fonctions doivent être *complexes*, car seules des grandeurs complexes remplissent la condition posée. Comme on l'a déjà vu (voir t. I, p. 457 à 458) la nature complexe des fonctions utilisées en mécanique quantique se dégage aussi des considérations d'ordre physique, par exemple, le mouvement d'une particule libre possédant une impulsion déterminée ne peut être décrit en mécanique quantique que par une fonction d'onde complexe. Il s'ensuit qu'en mécanique quantique les opérateurs doivent être en règle générale des grandeurs également complexes. Cela n'exclut pas évidemment dans certains cas les opérateurs (et les fonctions) réels vu que les nombres réels sont un cas particulier des nombres complexes.

La classe la plus importante d'opérateurs est constituée par les opérateurs dits *linéaires* satisfaisant à l'exigence

$$\hat{F}=(c_1\psi_1+c_2\psi_2)=c_1(\hat{F}\psi_1)+c_2(F\psi_2) \tag{7.3}$$

pour tout couple de fonctions ψ_1 et ψ_2 et de nombres complexes constants c_1, c_2. Il est évident que les opérateurs $\frac{d}{dx}$ et $\hat{x}$ des exemples (7.1), (7.2) sont linéaires. Un exemple d'opérateur non linéaire est l'élévation de la fonction au carré. Tous les opérateurs de la mécanique quantique sont linéaires; de sorte que dans la suite en parlant des opérateurs on n'aura en vue que les opérateurs linéaires.

Notre premier objectif sera de définir les opérations algébriques essentielles sur les opérateurs, c'est-à-dire d'introduire les notions de somme d'opérateurs, de produits d'opérateurs entre eux et par un nombre complexe.

Si deux opérateurs quelconques $\hat{F}$ et $\hat{G}$ sont appliqués à la fonction et les résultats sont ensuite sommés, l'opération peut être écrite symboliquement sous la forme

$$\hat{F}\psi+\hat{G}\psi=(\hat{F}+\hat{G})\psi.$$

Intervertissant les deux membres de cette égalité :

$$(\hat{F}+\hat{G})\psi=\hat{F}\psi+\hat{G}\psi, \tag{7.4}$$

on peut la considérer comme la définition de la somme des opérateurs $\hat{F}+\hat{G}$. Supposons que les opérateurs sont $\hat{F}=\frac{\hat{\partial}}{\partial x}$ et $\hat{G}=\frac{\hat{\partial}}{\partial y}$, quant à la fonction sur laquelle ils agissent elle est $\psi(x, y)$. Alors par définition de la somme des opérateurs

$$\left(\frac{\hat{\partial}}{\partial x}+\frac{\hat{\partial}}{\partial y}\right)\psi=\frac{\partial\psi}{\partial x}+\frac{\partial\psi}{\partial y}.$$

Un autre exemple : si $\hat{F}=\hat{x}$, $\hat{G}=\frac{d}{dx}$, alors

$$\left(\hat{x}+\frac{d}{dx}\right)\psi=x\psi+\frac{d\psi}{dx}.$$

Le produit de l'opérateur $\hat{F}$ par le nombre constant c est l'opérateur $c\hat{F}$ qui multiplie par c le résultat de l'opération $\hat{F}$ sur ψ :

$$(c\hat{F})\psi=c(\hat{F}\psi). \tag{7.5}$$

Etudions maintenant les propriétés du produit des opérateurs entre eux. Définissons d'abord le produit des opérateurs $\hat{F}$ et $\hat{G}$, c'est un opérateur $\hat{F}\hat{G}$ qui une fois appliqué à la fonction ψ donne la fonction φ obtenue également en appliquant successivement les opérateurs facteurs, c'est-à-dire

$$(\hat{F}\hat{G})\psi=\hat{F}(\hat{G}\psi). \tag{7.6}$$

Par exemple, avec les opérateurs considérés $\hat{x}$ et $\frac{d}{dx}$ on peut former l'opérateur produit $\hat{x}\frac{d}{dx}$ dont la signification est la suivante :

$$\left(\hat{x}\,\frac{d}{dx}\right)\psi=x\,\frac{d\psi}{dx}.$$

n applications successives d'un même opérateur $\hat{F}$ peut s'écrire sous la forme d'une puissance de cet opérateur :

$$\hat{F}^2\psi=\hat{F}(\hat{F}\psi), \qquad \hat{F}^3\psi=\hat{F}[\hat{F}(\hat{F}\psi)], \quad \ldots, \tag{7.7}$$

par exemple,

$$\left(\frac{d}{dx}\right)^2\psi=\frac{d}{dx}\left(\frac{d\psi}{dx}\right)=\frac{d^2\psi}{dx^2}.$$

Le produit des opérateurs présente cette particularité qu'il n'obéit pas à la règle de commutation de sorte que dans le cas général

$$\hat{F}\hat{G} \neq \hat{G}\hat{F}.$$

Les opérateurs $\hat{x}$ et $\frac{\hat{d}}{dx}$ peuvent servir d'exemple d'opérateurs non commutatifs. En effet,

$$\left(\hat{x}\frac{\hat{d}}{dx}\right)\psi = \hat{x}\left(\frac{d\psi}{dx}\right) = x\frac{d\psi}{dx}, \tag{7.8}$$

mais

$$\left(\frac{\hat{d}}{dx}\hat{x}\right)\psi = \frac{\hat{d}}{dx}(x\psi) = \psi + x\frac{d\psi}{dx}, \tag{7.9}$$

de sorte qu'en retranchant (7.8) de (7.9) on obtient un résultat non nul :

$$\left(\frac{\hat{d}}{dx}\hat{x} - \hat{x}\frac{\hat{d}}{dx}\right)\psi = \psi \neq 0. \tag{7.10}$$

Au contraire, les opérateurs $\hat{x}$ et $\hat{y}$ ou les opérateurs $\frac{\hat{\partial}}{\partial x}$ et $\frac{\hat{\partial}}{\partial y}$ appliqués à la fonction de la forme $\psi(x, y)$ constituent des opérateurs qui commutent entre eux, car

$$\left(\frac{\hat{\partial}}{\partial x}\frac{\hat{\partial}}{\partial y}\right)\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial y},$$

$$\left(\frac{\hat{\partial}}{\partial y}\frac{\hat{\partial}}{\partial x}\right)\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial y\,\partial x} = \frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial y}.$$

Dans les cas où par application de l'opérateur $\hat{F}\hat{G}$ on obtient la même fonction qu'après l'application de l'opérateur $\hat{G}\hat{F}$ mais affectée du signe contraire de sorte que

$$\hat{F}\hat{G} + \hat{G}\hat{F} = 0$$

ces opérateurs sont dits *anticommutatifs.*

Pour mieux assimiler les notions exposées on recommande au lecteur d'effectuer les exercices suivants.

Exercices. 1. Montrer que les opérateurs $\hat{x}$ et $\frac{\hat{\partial}}{\partial y}$, $\hat{y}$ et $\frac{\hat{\partial}}{\partial x}$, $\hat{x}$ et $\frac{\hat{\partial}}{\partial z}$ et, en général, les opérateurs « variable indépendante » et « dérivée par rapport à une autre variable indépendante » commutent.

2. Démontrer que le résultat de l'application de l'opérateur $\left[\frac{\hat{d}}{dx}\hat{x}\right]^2$ à la fonction $\sin x$ est $\sin x + 3x\cos x$ et le résultat de l'application de l'opérateur $\left[\hat{x}\frac{\hat{d}}{dx}\right]^2$ à la même fonction est $x\cos x - x^2\sin x$.

3. Démontrer que

a) $$\left(\frac{\hat{d}}{dx} + 1\right)^2\psi = \frac{d^2\psi}{dx^2} + 2\frac{d\psi}{dx} + \psi,$$

et par suite

$$\left(\frac{d}{dx}+1\right)^2=\frac{d^2}{dx^2}+2\frac{d}{dx}+1;$$

b)
$$\left(\frac{\partial}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial y}\right)^2\psi(x, y)=\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+2\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial y}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}.$$

Il résulte de ce qui a été dit que les opérateurs peuvent être maniés de la même façon que les grandeurs algébriques en se rappelant, toutefois, qu'en général leur produit n'est pas commutatif, c'est pourquoi il est nécessaire de distinguer une multiplication par un opérateur à gauche de la multiplication par un opérateur à droite [cf. formules (7.8) et (7.9)].

Exemples.

1. Utilisant l'algèbre des opérateurs démontrer que si

$$\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}=1, \tag{7.11}$$

alors

$$\hat{F}\hat{G}^2-\hat{G}^2\hat{F}=2\hat{G}. \tag{7.12}$$

Afin de le démontrer multiplions (7.11) par $\hat{G}$ à gauche :

$$\hat{G}\hat{F}\hat{G}-\hat{G}^2\hat{F}=\hat{G}$$

puis à droite :

$$\hat{F}\hat{G}^2-\hat{G}\hat{F}\hat{G}=\hat{G}.$$

En sommant ces résultats on obtient (7.12).

2. Soient $\hat{F}=\frac{d}{dx}$, $\hat{G}=\hat{x}$. Calculons la différence

$$\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}$$

en l'appliquant à une fonction arbitraire ψ :

$$\left(\frac{d}{dx}\hat{x}-\hat{x}\frac{d}{dx}\right)\psi=\frac{d}{dx}(x\psi)-\hat{x}\left(\frac{d\psi}{dx}\right)=\psi+x\frac{d\psi}{dx}-x\frac{d\psi}{dx}=\psi.$$

Donc l'opérateur

$$\frac{d}{dx}\hat{x}-\hat{x}\frac{d}{dx}$$

étant appliqué à une fonction ψ quelconque ne la transforme pas, c'est-à-dire

$$\frac{d}{dx}\hat{x}-\hat{x}\frac{d}{dx}=1. \tag{7.13}$$

3. Démontrer que l'opérateur

$$\left(\frac{d}{dx}+\hat{x}\right)^2$$

n'est pas égal au carré de la somme des grandeurs entre parenthèses.

Calculons successivement en appliquant l'opérateur à une fonction quelconque :

$$\left(\frac{d}{dx}+\hat{x}\right)^2\psi=\left(\frac{d}{dx}+\hat{x}\right)\left(\frac{d\psi}{dx}+x\psi\right)=\frac{d}{dx}\left(\frac{d\psi}{dx}+x\psi\right)+\hat{x}\left(\frac{d\psi}{dx}+x\psi\right)=$$

$$=\frac{d^2\psi}{dx^2}+\psi+x\frac{d\psi}{dx}+x\frac{d\psi}{dx}+x^2\psi=\left(\frac{d^2}{dx^2}+2x\frac{d}{dx}+x^2+1\right)\psi,$$

c'est-à-dire

$$\left(\frac{d}{dx}+\hat{x}\right)^2=\left(\frac{d}{dx}\right)^2+2\hat{x}\frac{d}{dx}+\hat{x}^2+1\neq\left(\frac{d}{dx}\right)^2+2\hat{x}\frac{d}{dx}+\hat{x}^2.$$

4. Démontrer que

$$(\hat{F}+\hat{G})(\hat{F}-\hat{G})=(\hat{F}^2-\hat{G}^2)-(\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}),$$

mais

$$(\hat{F}-\hat{G})(\hat{F}+\hat{G})=(\hat{F}^2-\hat{G}^2)+(\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}),$$

de sorte que la formule de l'algèbre élémentaire

$$F^2-G^2=(F+G)(F-G)=(F-G)(F+G)$$

n'a lieu pour les opérateurs que dans le cas où les opérateurs commutent entre eux.

§ 8. Valeurs propres et fonctions propres des opérateurs linéaires

L'application de l'opérateur $\hat{F}$ à la fonction ψ donne quelquefois une même fonction multipliée par un certain nombre λ :

$$\hat{F}\psi=\lambda\psi. \tag{8.1}$$

Exemple :

$$\hat{F}=-\frac{d^2}{dx^2}, \quad \psi=\cos 4x;$$

$$\hat{F}\psi=-\frac{d^2}{dx^2}\cos 4x=16\cos 4x=16\psi. \tag{8.2}$$

Notons qu'en mécanique quantique un rôle essentiel est joué par une certaine classe de fonctions de coordonnées $\psi(q)$ définies sur tout le domaine de variation des variables indépendantes. Si ces coordonnées sont cartésiennes, ψ doit être définie entre $-\infty$ et $+\infty$ pour chacune des coordonnées x, y, z; si par contre les variables indépendantes sont des coordonnées sphériques r, θ, φ, la fonction ψ est définie dans le domaine de variation de r entre 0 et ∞, de θ entre 0 et π et de φ entre 0 et 2π. L'ensemble des conditions de finitude, de continuité et d'univocité imposées à la fonction dans tout le domaine de variation des variables indépendantes sera appelé dans la suite *conditions standardisées*. Quand les variables indépendantes sont les angles θ et φ, les conditions d'univocité jouent un rôle particulièrement important. Enfin, le contenu physique de la fonction ψ (voir § 13)

exige que l'intégrale de son carré ou, comme cette fonction est en général complexe, l'intégrale du carré de son module existe, c'est-à-dire qu'elle soit un nombre fini (condition de l'intégrabilité quadratique).

Il s'est établi en mathématiques la terminologie suivante. Si la condition (8.1) est remplie et la fonction ψ satisfait aux conditions standardisées et à la condition de l'intégrabilité quadratique, on appelle alors ψ *fonction propre* de l'opérateur $\hat{F}$ et λ sa *valeur propre* associée à la fonction propre ψ.

Exercice. Démontrer que $e^{-\frac{1}{2}x^2}$ est la fonction propre de l'opérateur

$$\hat{F}=-\frac{d^2}{dx^2}+x^2,$$

associée à la valeur propre 1, et $xe^{-\frac{1}{2}x^2}$ est la fonction propre du même opérateur correspondant à la valeur propre 3.

Si la relation (8.1) est remplie, la fonction ψ satisfait aux conditions standardisées mais n'est pas de carré intégrable, on l'appelle alors *fonction propre généralisée* de l'opérateur $\hat{F}$ et λ, *point du spectre continu* de cet opérateur. Dans l'exemple (8.2) la fonction cos $4x$ est la fonction propre généralisée, tandis que 16 est le point associé du spectre continu de l'opérateur $-\frac{d^2}{dx^2}$.

L'ensemble de toutes les valeurs propres et de tous les points du spectre continu de l'opérateur $\hat{F}$ est appelé *spectre* de cet opérateur. Dans les ouvrages de physique, d'ailleurs, on n'établit pas, en général, de distinction entre valeur propre et point du spectre continu et on parle tout simplement de « valeurs propres et de fonctions propres de l'opérateur $\hat{F}$ » en rassemblant les deux cas.

Il est important de noter que si la relation (8.1) est remplie mais la fonction ψ ne satisfait pas aux conditions standardisées, elle n'est même plus alors une fonction propre généralisée et λ n'appartient pas au spectre de l'opérateur $\hat{F}$. Par exemple, le cosinus hyperbolique ch $4x$ n'est pas une fonction propre de l'opérateur $-\frac{d}{dx^2}$ quoique

$$-\frac{d^2}{dx^2}\operatorname{ch} 4x=-16\operatorname{ch} 4x;$$

en effet,

$$\operatorname{ch} 4x=\frac{1}{2}(e^{4x}+e^{-4x}),$$

d'où on voit que ch $4x\to\infty$ pour $x\to\pm\infty$, c'est-à-dire que cette fonction ne satisfait pas aux exigences restrictives.

Le problème de la détermination du spectre d'un opérateur donné $\hat{F}$ joue un rôle fondamental en mécanique quantique. Il se réduit à la recherche de la fonction ψ satisfaisant à l'équation (8.1) et aux conditions

standardisées. Si, comme cela arrive dans la majorité des cas qui nous intéressent, $\hat{F}$ est un opérateur différentiel $\left(\frac{d}{dx}, \frac{d^2}{dx^2}, \text{etc.}\right)$, le problème se réduit à l'intégration de l'équation différentielle et à la recherche parmi les solutions de celles qui satisfont aux conditions standardisées. Il est remarquable que par suite des propriétés des équations différentielles linéaires il s'avère souvent que les solutions admissibles de ce type ne s'obtiennent que pour des valeurs choisies du paramètre λ formant un ensemble de nombres discrets (voir plus bas l'exemple 2). Dans ce cas le spectre n'est composé que de valeurs propres et est dit discret. Il y a également des cas quand les solutions possèdent les propriétés exigées pour des valeurs de λ variant de façon continue. Dans ces cas on a affaire à un spectre continu. Pour éclairer la question voyons quelques exemples.

1. Cherchons le spectre de l'opérateur

$$\hat{F}=\frac{1}{i}\frac{d}{dx}. \tag{8.3}$$

La condition (8.1) conduit dans ce cas à l'équation

$$\frac{d\psi}{dx}-i\lambda\psi=0. \tag{8.4}$$

La solution de l'équation $\psi=0$ ayant lieu pour toutes valeurs de λ est dite triviale et ne nous intéressera pas.

Les solutions non triviales de (8.4) sont :

$$\psi(x)=Ce^{i\lambda x}, \tag{8.5}$$

où C est un nombre complexe quelconque. Il est évident que pour toutes valeurs *réelles* de λ la solution (8.5) satisfait aux conditions standardisées. D'autre part, si λ est un imaginaire pur, la condition restrictive n'est plus remplie. En effet, soit $\lambda=i\alpha$ où α est un nombre réel; alors

$$\psi(x)=e^{i\lambda x}=e^{-\alpha x}.$$

Cette fonction tend vers l'infini pour $x\to-\infty$ quand $\alpha>0$ ou pour $x\to+\infty$ quand $\alpha<0$. Cela est évidemment juste pour le cas où λ est un nombre complexe quelconque à partie imaginaire différente de zéro. Ainsi donc, l'opérateur (8.3) a un spectre purement continu composé de nombres *réels* λ positifs ou négatifs quelconques y compris zéro.

2. En qualité de second exemple examinons le spectre de l'opérateur

$$\hat{F}=-\frac{d^2}{dx^2}+\hat{x}^2. \tag{8.6}$$

L'équation (8.1) donne

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2}+\hat{x}^2\right)\psi=\lambda\psi.$$

Effectuant les opérations élémentaires on obtient l'équation

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+(\lambda-x^2)\psi=0. \tag{8.7}$$

Au premier tome de cet ouvrage on a procédé à l'intégration de l'équation

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+(\lambda-\alpha^2x^2)\psi=0 \tag{8.8}$$

[t. I, p. 487, formule (158.4)]. On voit que l'équation (8.7) coïncide avec (8.8) pour $\alpha=1$. Mais l'équation (8.8) n'a des solutions satisfaisant aux conditions standardisées que pour des valeurs choisies du paramètre λ :

$$\lambda=\alpha(2n+1), \qquad n=0, 1, 2, \ldots . \tag{8.9}$$

Ainsi donc, l'opérateur (8.6) possède un spectre purement discret composé de valeurs propres égales aux entiers positifs impairs.

§ 9. Opérateurs auto-adjoints (hermitiens)

A chaque opérateur linéaire $\hat{F}$ on peut faire correspondre un autre opérateur linéaire $\hat{F}^+$ qui est son conjugué et satisfait à la condition

$$\int\psi^*\hat{F}\varphi\,dX=\int(\hat{F}^+\psi)^*\varphi\,dX, \tag{9.1}$$

où $dX=dx_1, dx_2, \ldots$, l'intégration s'étendant à tout le domaine de variation des variables indépendantes; l'astérisque comme d'habitude désigne des grandeurs complexes conjuguées. Si en particulier les variables indépendantes sont des coordonnées cartésiennes x, y, z, l'intégration s'étend de $-\infty$ à $+\infty$ pour chaque variable et on exige que les fonctions soient de carré intégrable, c'est-à-dire qu'elles décroissent suffisamment vite au voisinage des bornes d'intégration. Un exemple d'opérateur adjoint sera donné plus bas.

Si l'opérateur adjoint de l'opérateur donné coïncide avec lui-même, c'est-à-dire si $\hat{F}^+=\hat{F}$, dans ce cas l'opérateur est appelé *auto-adjoint* ou *hermitien**). Ainsi donc, par définition un opérateur est dit auto-adjoint si les conditions

$$\int\psi^*\hat{F}\varphi\,dX=\int(\hat{F}\psi)^*\varphi\,dX \tag{9.2}$$

sont remplies.

Démontrons maintenant un théorème important : *les valeurs propres de l'opérateur auto-adjoint sont réelles.* Dans ce but choisissons en qualité de φ dans la formule (9.2) l'une des fonctions propres de l'opérateur auto-adjoint $\hat{F}$:

$$\hat{F}\varphi=\lambda\varphi.$$

*) D'après le nom de l'illustre mathématicien français Charles Hermite (1822-1901).

Puis posons que $\psi=\varphi$. Il vient :

$$\int \psi^* \hat{F} \varphi \, dX = \int \varphi^* \hat{F} \varphi \, dX = \lambda \int \varphi^* \varphi \, dX,$$

$$\int (\hat{F}\psi)^* \varphi \, dX = \int (\hat{F}\varphi)^* \varphi \, dX = \lambda^* \int \varphi^* \varphi \, dX.$$

D'après la définition (9.2) des opérateurs auto-adjoints les premiers membres des ces égalités coïncident et par suite

$$\lambda = \lambda^*.$$

Mais cela ne peut se produire qu'au cas où λ est un nombre réel.

Examinons quelques exemples.

1. Opérateur multiplication par une variable indépendante $\hat{F}=\hat{x}$. Puisque x est une grandeur réelle,

$$x^* = x$$

et par suite

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{x} \varphi \, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{x}\psi^*) \varphi \, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{x}\psi)^* \varphi \, dx.$$

On voit que la condition (9.2) est remplie : l'opérateur « variable indépendante » est un opérateur auto-adjoint.

2. Opérateur $\hat{F}=\frac{d}{dx}$. Puisque l'unité imaginaire ne figure pas dans l'opérateur, on a

$$\hat{F}^* = \hat{F} = \frac{d}{dx}.$$

Appliquons le critère d'hermiticité (9.2) :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{F} \varphi \, dx \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{d}{dx} \varphi \, dx \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{d\varphi}{dx} \, dx.$$

Intégrons par parties :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{d\varphi}{dx} \, dx = \psi^* \varphi \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\psi^*}{dx} \varphi \, dx.$$

Puisque de par la condition les fonctions ψ et φ sont de carré intégrable, elles s'annulent aux bornes d'intégration et on obtient

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{d\varphi}{dx} \, dx = - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\psi^*}{dx} \varphi \, dx.$$

Ainsi donc, la condition d'hermiticité n'est plus remplie. Mais comme $\hat{F}^* = \hat{F}$, on peut représenter le résultat obtenu sous la forme

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{d}{dx} \varphi \, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{d}{dx} \psi\right)^* \varphi \, dx,$$

d'où il découle que les opérateurs $\hat{F} = \frac{d}{dx}$ et $\hat{F}^* = -\frac{d}{dx}$ sont mutuellement adjoints mais ne sont pas hermitiens.

Multipliant l'opérateur considéré $\hat{F}$ par l'unité imaginaire i ou par $1/i$ on le rendra hermitien. En effet, si $\hat{F} = \frac{1}{i} \frac{d}{dx}$, alors $\hat{F}^* = -\frac{1}{i} \frac{d}{dx}$. Appliquant la condition d'hermiticité il vient

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{F} \varphi \, dx = \frac{1}{i} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{d\varphi}{dx} \, dx = \frac{1}{i} \psi^* \varphi \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \frac{1}{i} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\psi^*}{dx} \varphi \, dx =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{1}{i} \frac{d\psi^*}{dx}\right) \varphi \, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{1}{i} \frac{d\psi}{dx}\right)^* \varphi \, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{F}\psi)^* \varphi \, dx.$$

Ainsi donc, l'opérateur $\hat{F} = \frac{1}{i} \frac{d}{dx}$ satisfait à la condition des opérateurs auto-adjoints; cet opérateur est hermitien.

3. Opérateur $\hat{F} = -\frac{d^2}{dx^2}$. Dans ce cas

$$\hat{F}^* = \hat{F} = -\frac{d^2}{dx^2}.$$

Intégrant par parties et considérant que les fonctions ψ et φ sont continues et s'annulent aux limites, on obtient

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{F} \varphi \, dx = -\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{d^2\varphi}{dx^2} \, dx = -\psi^* \frac{d\varphi}{dx} \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\psi^*}{dx} \frac{d\varphi^*}{dx} \, dx =$$

$$= \frac{d\psi^*}{dx} \varphi \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d^2\psi^*}{dx^2} \varphi \, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{F}\psi)^* \varphi \, dx.$$

Ainsi donc, l'opérateur $\hat{F} = -\frac{d^2}{dx^2}$ est un opérateur auto-adjoint.

Notons que l'opérateur $\hat{F} = -\frac{d^2}{dx^2}$ est le produit de deux opérateurs auto-adjoints et de surcroît commutatifs $\frac{1}{i} \frac{d}{dx}$. Montrons que si $\hat{F}$ et $\hat{G}$ sont deux opérateurs auto-adjoints commutatifs, alors $\hat{F}\hat{G}$ est également un opérateur auto-adjoint. En effet,

$$\int \psi^* \hat{F}\hat{G}\varphi \, dx = \int \psi^* \hat{F}(\hat{G}\varphi) \, dx.$$

Puisque $\hat{F}$ et $\hat{G}$ sont des opérateurs auto-adjoints, on a successivement

$$\int \psi^* \hat{F}(\hat{G}\varphi)\, dx = \int (\hat{F}\psi)^* \hat{G}\varphi\, dx = \int (\hat{G}\hat{F}\psi)^* \varphi\, dx.$$

Mais comme les opérateurs $\hat{F}$ et $\hat{G}$ commutent, c'est-à-dire $\hat{G}\hat{F} = \hat{F}\hat{G}$, il vient

$$\int \psi^* (\hat{F}\hat{G})\varphi\, dx = \int [(\hat{F}\hat{G})\psi]^* \varphi\, dx,$$

ce qu'il fallait démontrer.

Exercices. En qualité d'exercice on propose de démontrer les théorèmes utiles suivants.

1. Si les opérateurs $\hat{F}$ et $\hat{G}$ sont auto-adjoints, les opérateurs $\hat{F}+\hat{G}$ et $\hat{F}\hat{G}+\hat{G}\hat{F}$ sont également auto-adjoints.

2. Si les opérateurs $\hat{F}$ et $\hat{G}$ sont auto-adjoints mais ne commutent pas, l'opérateur $\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}$ n'a plus la propriété des opérateurs auto-adjoints, mais l'opérateur $i(\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F})$ est un opérateur auto-adjoint.

§ 10. Orthogonalité et normalisation des fonctions propres des opérateurs auto-adjoints

Les fonctions propres des opérateurs linéaires auto-adjoints possèdent une propriété importante : elles sont mutuellement orthogonales. Avant de passer à la démonstration de cette assertion donnons quelques définitions.

Soit donné un système de fonctions réelles

$$u_1(x),\ u_2(x),\ \ldots,\ u_n(x),\ \ldots, \tag{10.1}$$

soumises à la condition de l'existence de l'intégrale de ces fonctions dans un intervalle fini ou infini $a<x<b$ ainsi que de l'intégrale de leur carré. Appelons produit scalaire de ces fonctions l'intégrale

$$(u_m, u_n) = \int_a^b u_m(x) u_n(x)\, dx. \tag{10.2}$$

Si le produit scalaire est égal à zéro

$$\int_a^b u_m(x) u_n(x)\, dx = 0 \qquad (m \neq n), \tag{10.3}$$

les fonctions u_m et u_n sont dites orthogonales. Si en outre

$$\int_a^b u_n^2(x)\, dx = 1, \qquad n = 1, 2, \ldots, \tag{10.4}$$

le système des fonctions est appelé orthonormé.

Un exemple d'un tel système peut être constitué par l'ensemble de fonctions suivantes orthogonales et normalisées dans l'intervalle de $-\pi$ à $+\pi$ (ou, en général, dans l'intervalle égal à 2π) :

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}}\cos x, \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}}\cos 2x, \quad \ldots, \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}}\cos nx; \tag{10.5}$$

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin x, \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin 2x, \quad \ldots, \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin nx.$$

Par un calcul direct il est facile de se convaincre que pour ces fonctions les conditions (10.3) et (10.4) sont remplies.

En mécanique quantique on a souvent affaire à des fonctions complexes. Pour ces fonctions les conditions d'orthogonalité et de normalisation se transforment de la façon suivante :

$$\int_a^b u_m^* u_n \, dx = 0, \qquad m \neq n,$$

$$\int_a^b u_m^* u_n \, dx \equiv \int_a^b |u_n|^2 \, dx = 1, \qquad m = n. \tag{10.6}$$

La signification de cette modification des exigences est que c'est seulement à leur réalisation que sous le signe somme dans (10.6) on trouvera le carré du module de la fonction, c'est-à-dire un nombre positif, et, par suite, l'intégrale elle-même (10.6) appelée carré de la norme de la fonction sera également un nombre positif.

En qualité d'exemple du système des fonctions complexes orthogonales et normalisées dans l'intervalle de $-\pi$ à $+\pi$ on peut citer les fonctions

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{ix}, \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{2ix}, \quad \ldots, \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{nix}.$$

En effet, pour $m \neq n$, on a

$$\int_{-\pi}^{+\pi} u_m^*(x) u_n(x) \, dx = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-imx} e^{inx} \, dx = \frac{1}{2\pi i(n-m)} e^{i(n-m)x}\Big|_{-\pi}^{+\pi} = 0,$$

et pour $m = n$ il vient

$$\int_{-\pi}^{+\pi} u_n^*(x) u_n(x) \, dx = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-inx} e^{inx} \, dx = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} dx = 1.$$

Convenons dans la suite d'écrire toujours en premier lieu la fonction complexe conjuguée comme on l'a fait jusque-là.

Après avoir donné ces définitions tournons-nous vers les fonctions

propres des opérateurs hermitiens. On énoncera la proposition que si le système des fonctions complexes

$$u_1, u_2, \ldots, u_n, \ldots$$

est l'ensemble de fonctions propres de l'opérateur auto-adjoint possédant un spectre discret et que d'autre part à ces fonctions sont associées des valeurs propres distinctes, alors deux fonctions quelconques de ce système seront mutuellement orthogonales.

A des fins de démonstration retenons que par définition des fonctions propres de l'opérateur

$$\hat{F}u_m = \lambda_m u_m, \quad \hat{F}u_n = \lambda_n u_n, \tag{10.7}$$

et en ce qui concerne les valeurs propres λ_m et λ_n associées aux fonctions propres u_m et u_n on supposera que $\lambda_m \neq \lambda_n$. Comme l'opérateur $\hat{F}$ est auto-adjoint, ses valeurs propres sont réelles, c'est-à-dire $\lambda_m = \lambda_m^*$, $\lambda_n = \lambda_n^*$. Puis, étant donné que l'opérateur $\hat{F}$ est auto-adjoint, il faut que soit remplie la condition

$$\int u_m^* \hat{F} u_n \, dx = \int (\hat{F}u_m)^* u_n \, dx,$$

ce qui sur la base de (10.7) donne

$$\lambda_n \int u_m^* u_n \, dx = \lambda_m \int u_m^* u_n \, dx,$$

d'où

$$(\lambda_n - \lambda_m) \int u_m^* u_n \, dx = 0,$$

et comme d'après la condition posée $\lambda_n \neq \lambda_m$ il vient

$$\int u_m^* u_n \, dx = 0,$$

ce qu'il fallait démontrer.

Si les fonctions complexes du système orthogonal ne sont pas normalisées, il est possible de les normer de façon analogue à la normalisation des fonctions orthogonales réelles, c'est-à-dire par un choix approprié des facteurs normalisants. Ces facteurs sont, en général, également des nombres complexes :

$$a_n = |a_n| e^{i\delta}.$$

Et puisque, toutefois, en mécanique quantique seuls les carrés des modules des fonctions complexes ont un contenu physique, cela concerne également les facteurs normalisants et comme

$$a_n^* = |a_n| e^{-i\delta}$$

alors

$$|a_n|^2 = a_n^* a_n;$$

de plus le facteur de phase $e^{i\delta}$ reste indéterminé et sans restreindre la généralité il peut être pris égal à l'unité, c'est-à-dire on peut poser $\delta = 0$.

§ 11. Cas de dégénérescence

Il arrive souvent qu'à des fonctions propres multiples de l'opérateur correspond une même valeur propre. Ce cas est dit de *dégénérescence*. Les fonctions propres en cas de dégénérescence ne sont pas en général orthogonales, car alors dans la relation

$$(\lambda_n-\lambda_m)\int u_m^* u_n\,dx=0 \tag{11.1}$$

$\lambda_n=\lambda_m$ et, par suite, il est possible que

$$\int u_m^* u_n\,dx\neq 0.$$

Examinons ce problème en plus de détail. Tout d'abord on doit déterminer lesquelles de ces fonctions propres seront considérées comme distinctes. C'est nécessaire ne serait-ce que pour la raison que sans cette détermination il n'est pas clair, par exemple, si les fonctions u_n et cu_n peuvent être considérées comme distinctes. On dira que les fonctions propres sont distinctes si elles sont *linéairement indépendantes*. Or cela signifie. Soient n fonctions $u_1, u_2, \ldots, u_n$; ces fonctions sont dites linéairement dépendantes au cas où pour toutes valeurs des *variables* indépendantes on a la relation

$$c_1u_1+c_2u_2+\ldots+c_nu_n=0 \tag{11.2}$$

où au moins l'une des constantes $c_1, \ldots, c_n$ n'est pas nulle. Si par contre la relation (11.2) n'est pas vérifiée identiquement, les fonctions $u_1, \ldots, u_n$ sont dites linéairement indépendantes.

Posons maintenant qu'une valeur propre quelconque de l'opérateur $\hat{F}$, disons λ_n, est dégénérée. Cela signifie qu'il existe plusieurs fonctions propres distinctes (linéairement indépendantes) $u_{n_1}, u_{n_2}, \ldots, u_{n_k}$ auxquelles correspond une même valeur propre λ_n. Le nombre de fonctions k est appelé dans ce cas ordre de dégénérescence : on parlera de la dégénérescence d'ordre 2, d'ordre 3, etc. Ces k fonctions propres ne seront pas en général orthogonales entre elles. Il apparaît, toutefois, qu'avec des fonctions propres dégénérées on peut construire des combinaisons linéaires qui seront également des fonctions propres du même opérateur, mais les coefficients peuvent être choisis de façon que les nouvelles fonctions propres soient mutuellement orthogonales et normées.

Soient u_1 et u_2 les fonctions propres de l'opérateur $\hat{F}$ linéairement indépendantes et associées à la même valeur propre λ, c'est-à-dire

$$\hat{F}u_1=\lambda u_1, \quad \hat{F}u_2=\lambda u_2.$$

Formons la combinaison linéaire

$$u=c_1u_1+c_2u_2.$$

Cette fonction n'est en tout cas pas nulle car autrement u_1 et u_2 seraient

linéairement dépendantes. La fonction u est également une fonction propre de l'opérateur $\hat{F}$. En effet, en vertu de la linéarité de l'opérateur on a

$$\hat{F}u=\hat{F}(c_1u_1+c_2u_2)=c_1\hat{F}u_1+c_2\hat{F}u_2=\lambda(c_1u_1+c_2u_2)=\lambda u.$$

Montrons maintenant qu'à partir des fonctions propres dégénérées u_1 et u_2 on peut former des combinaisons linéaires qui seront en même temps orthogonales et normalisées. A cette fin commençons par normaliser u_1. Soit α le facteur normalisant, de sorte que

$$|\alpha|^2\int u_1^*u_1\,d\tau=1,$$

d'où

$$|\alpha|=\frac{1}{\sqrt{\int u_1^*u_1\,d\tau}}.$$

Ainsi donc, la fonction

$$w_1=\frac{u_1}{\sqrt{\int u_1^*u_1\,d\tau}}$$

est normée à l'unité; elle ne diffère de u_1 que par un facteur numérique. Formons maintenant la combinaison linéaire avec w_1 et u_2 :

$$v_2=a_{21}w_1+u_2.$$

Le coefficient a_{21} peut être choisi de manière à rendre orthogonales w_1 et v_2. En effet, la condition d'orthogonalité

$$0=\int w_1^*v_2\,d\tau=a_{21}\int w_1^*w_1\,d\tau+\int w_1^*u_2\,d\tau=a_{21}+\int w_1^*u_2\,d\tau$$

entraîne

$$a_{21}=-\int w_1^*u_2\,d\tau.$$

Il est évident qu'à un tel choix de a_{21} la fonction v_2 sera orthogonale à w_1 mais elle n'est pas encore normalisée. Normalisant comme précédemment il vient

$$w_2=\frac{v_2}{\sqrt{\int v_2^*v_2\,d\tau}}.$$

Ainsi donc, à partir des fonctions u_1 et u_2 on a formé les fonctions w_1 et w_2 à la fois orthogonales et normalisées. Le même procédé peut être utilisé pour l'orthogonalisation de trois, quatre, etc., fonctions propres dégénérées.

On peut donc considérer que la condition d'orthogonalité des fonctions propres de l'opérateur hermitien est toujours remplie : au cas où il y a dégénérescence on peut remplacer les fonctions propres dégénérées par leurs

combinaisons linéaires orthogonalisées. Il faut seulement se rappeler qu'en développant en série suivant les fonctions propres au cas où certaines d'entre elles sont dégénérées il faut que le nombre de combinaisons linéaires orthogonalisées de ces fonctions propres dégénérées soit égal à l'ordre de dégénérescence.

§ 12. Développement en fonctions orthogonales

Toute fonction satisfaisant à des conditions suffisamment larges de continuité et d'intégrabilité avec son carré peut être développée suivant des fonctions propres de l'opérateur auto-adjoint (si son spectre est purement discret). On ne fournira pas de démonstration rigoureuse de cette assertion et on se limitera à quelques remarques utiles pour la bonne compréhension de cette opération mathématique*) très importante pour la mécanique quantique.

Supposons donc donnés la fonction complexe $\psi(x)$ de carré intégrable dans un intervalle déterminé et un système de fonctions propres d'un certain opérateur hermitien $u_1(x)$, $u_2(x)$, ..., $u_n(x)$, ... également de carré intégrable. D'après les § 10, § 11 ces fonctions doivent être mutuellement orthogonales; on supposera en outre qu'elles sont aussi normalisées. Admettons que la fonction $\psi(x)$ peut être représentée par la série

$$\psi(x)=c_1u_1(x)+c_2u_2(x)+\ldots+c_nu_n(x)+\ldots, \tag{12.1}$$

et supposons que cette série converge de façon qu'elle puisse être intégrée terme à terme. Puisque le système de fonctions suivant lesquelles est réalisé le développement est orthonormé, le calcul des coefficients de la série (12.1) s'effectue facilement, précisément, de façon analogue au calcul des coefficients des séries trigonométriques de Fourier. Pour calculer le coefficient de la série c_k associée à la fonction u_k multiplions les deux membres de (12.1) par $u_k^*(x)$ et intégrons :

$$\int \psi u_k^*\,dx=c_1\int u_1u_k^*\,dx+c_2\int u_2u_k^*\,dx+\ldots$$

$$\ldots+c_k\int u_ku_k^*\,dx+\ldots+c_n\int u_nu_k^*\,dx+\ldots$$

Par suite de l'orthonormalisation des fonctions propres [formule (10.6)] toutes les intégrales du second membre sont nulles, à l'exception de l'intégrale en c_k qui est égale à l'unité. Donc

$$c_k=\int u_k^*\psi\,dx. \tag{12.2}$$

*) Pour les détails mathématiques de la possibilité de développement suivant les fonctions orthogonales on renvoie le lecteur au livre de G. Tolstov, *Séries de Fourier*, 2e édition, M., 1960 (en russe).

Par analogie avec la théorie des séries trigonométriques les coefficients ainsi exprimés sont appelés coefficients de Fourier de la fonction $\varphi(x)$ par rapport au système orthogonal $u_1(x), u_2(x), \ldots, u_n(x), \ldots$.

Sans aborder les subtilités mathématiques faisons quelques remarques sur la nature de la convergence de la série (12.1). Dans la discussion des conditions de convergence de cette série il est exigé que la somme S_n des n premiers termes de la série soit une fonction $\varphi(x)$ avec une approximation définie par une condition analogue à celle connue de la théorie des erreurs d'observations stipulant que la somme des carrés des erreurs soit minimale. Cette condition est de beaucoup moins rigoureuse que l'exigence habituelle de convergence absolue. Elle signifie que la somme des termes de la série dans tout l'intervalle de variation de la variable indépendante est *en moyenne* égale à la fonction donnée quoiqu'en des points isolés à l'intérieur de l'intervalle elle peut ne pas reproduire certaines singularités bizarres de la fonction (qui intéressent toujours les mathématiciens). Du point de vue des objectifs de la physique il est tout à fait suffisant que cette condition soit remplie.

Supposons qu'en qualité d'approximation on prenne la somme S_n des n premiers termes de la série, c'est-à-dire

$$S_n(x)=\sum_{k=1}^{n} c_k u_k(x). \tag{12.3}$$

Alors

$$\varphi(x)=S_n(x)+R_n(x), \tag{12.4}$$

où $R_n(x)$ est l'erreur commise si au lieu de $\varphi(x)$ on prend $S_n(x)$.

Cette quantité $R_n(x)$ permet de trouver l'approximation avec laquelle la somme de n termes de la série représente la fonction qui nous intéresse. Pour mesure de cette approximation à des fins d'appréciation de la convergence de la série vers la fonction considérée « en moyenne », on choisit, comme on l'a dit, la somme des carrés des erreurs, à savoir l'intégrale

$$\int |R_n(x)|^2\, dx$$

cette approximation est considérée comme la meilleure quand l'intégrale s'annule lorsque n tend vers l'infini, c'est-à-dire

$$\lim_{n\to\infty} \int |R_n(x)|^2\, dx = \lim_{n\to\infty} \int |\varphi(x)-S_n(x)|^2\, dx = 0. \tag{12.5}$$

D'une façon remarquable cette exigence se trouve remplie au cas où en qualité de coefficients de la série on utilise justement les coefficients de Fourier. A des fins de démonstration récrivons la condition (12.5) en y remplaçant S_n par l'expression explicite de la somme de n termes :

$$\lim_{n\to\infty} \int \left| \varphi(x)-\sum_{k=1}^{n} c_k u_k(x) \right|^2 dx = 0. \tag{12.6}$$

L'intégrale du premier membre peut être transformée en tenant compte de ce que sous le signe d'intégration se trouve le carré du module :

$$\int \left|\psi - \sum_{k=1}^{n} c_k u_k\right|^2 dx \equiv \int \left(\psi - \sum_{k=1}^{n} c_k u_k\right)\left(\psi - \sum_{k=1}^{n} c_k u_k\right)^* dx =$$

$$= \int \psi^* \psi \, dx - \sum_{k=1}^{n} c_k^* \int u_k^* \psi \, dx - \sum_{k=1}^{n} c_k \int \psi^* u_k \, dx +$$

$$+ \sum_{k=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} c_k c_i^* \int u_k u_i^* \, dx. \qquad (12.7)$$

Considérant que les intégrales dans la deuxième et la troisième somme du second membre sont égales aux coefficients de Fourier des fonctions $\psi(x)$ et $\psi^*(x)$ respectivement et tenant compte aussi de ce que le système de fonctions $u_k(x)$ [formule (10.6)] est orthonormé donnons au second membre de (12.7) la forme

$$\int \left|\psi - \sum_{k=1}^{n} c_k u_k\right|^2 dx = \int \psi^* \psi \, dx - 2 \sum_{k=1}^{n} c_k^* c_k + \sum_{k=1}^{n} c_k^* c_k =$$

$$= \int \psi^* \psi \, dx - \sum_{k=1}^{n} c_k^* c_k. \qquad (12.8)$$

Donc l'erreur quadratique moyenne est

$$\int |R_n(x)|^2 \, dx = \int |\psi(x)|^2 \, dx - \sum_{k=1}^{n} |c_k|^2. \qquad (12.9)$$

Dans le cas le plus favorable, c'est-à-dire quand la somme $S_n(x)$ s'approche le plus près de la fonction $\psi(x)$, l'erreur quadratique moyenne doit d'après (12.5) tendre vers zéro pour $n \to \infty$. Mais dans le second membre de l'égalité (12.9) le premier terme est un nombre positif indépendant de n, quant à la somme elle est également composée de termes positifs. Il est donc évident que si n augmente indéfiniment, le second membre de (12.9) ne fera que diminuer et la condition de convergence est « en moyenne » équivalente à l'égalité

$$\int |\psi(x)|^2 \, dx = |c_1|^2 + |c_2|^2 + \ldots + |c_n|^2 + \ldots \qquad (12.10)$$

Si cette condition est remplie ce qui correspond à la convergence de la série vers la fonction donnée, le système orthonormé est appelé *complet* ou *fermé*. Cette terminologie est en relation avec le fait que d'après (12.10) on ne peut ajouter au système de fonctions orthonormées $u_k(x)$ aucune fonction qui soit orthogonale aux fonctions du système, et cela sans omettre aucune de ces dernières. On peut se rapporter pour les démonstrations et les discussions de toutes les conséquences de la convergence « en moyenne » à l'ouvrage déjà cité plus haut de G. Tolstov dont l'exposé est le plus adapté aux besoins des physiciens.

§ 13. Fonction d'onde

On est maintenant suffisamment renseigné sur le vocabulaire nouveau des mathématiques et on peut, par suite, formuler les postulats fondamentaux de la mécanique quantique.

On a déjà mentionné que les conceptions fondamentales aussi bien de la mécanique quantique que classique sont les notions *d'état* du système et de *variables dynamiques*. Dans la mécanique classique l'état du système est décrit par la définition de $2f$ variables hamiltoniennes (f est le nombre de degrés de liberté) et notamment de f coordonnées généralisées $q_1, q_2, \ldots$ $\ldots, q_f$ et d'un nombre égal d'impulsions généralisées $p_1, p_2, \ldots, p_f$.

Dans ce cas pour une représentation parlante du mouvement dans un système de complexité quelconque il est commode d'utiliser *l'espace de phase* : il faut admettre que toutes les $2f$ variables hamiltoniennes sont des coordonnées cartésiennes dans l'espace à $2f$ dimensions. Alors à l'ensemble de $2f$ valeurs déterminées des variables correspondra dans l'espace adopté un point ayant pour coordonnées les valeurs données des variables hamiltoniennes. Ce point représentera bien l'état déterminé, car toute grandeur mécanique appartenant à ce système et étant une fonction de $2f$ variables hamiltoniennes $F(q_1, \ldots, q_f; p_1, \ldots, p_f)$ sera définie d'une façon univoque par la position du point représentatif dans l'espace de phase.

En mécanique quantique la situation est différente. Comme on l'a déjà vu dans le premier tome (§§ 148 à 151) la définition simultanée et précise de toutes les $2f$ variables hamiltoniennes est ici impossible par suite des relations d'incertitude. On doit donc se contenter en mécanique quantique des descriptions moins détaillées de l'état en utilisant un nombre de deux fois inférieur de paramètres, par exemple, des seules coordonnées ou des seules impulsions ou enfin de leurs certaines combinaisons dont le nombre est f et non pas $2f$ comme en mécanique classique. Pour cette raison la notion d'espace de phase perd en mécanique quantique son sens, les coordonnées et les impulsions ne pouvant être définies simultanément. En même temps l'état du système, comme on le verra par la suite, détermine non pas des grandeurs mécaniques, mais seulement des probabilités d'acquérir des valeurs déterminées. Remarquons dès maintenant que cette description incomplète n'est pas la conséquence de ce que tous les paramètres nécessaires à la description complète existent et nous sont inconnus, mais de ce qu'il n'existe tout simplement pas de valeurs précises et simultanées de q_i et de p_i pour un même i vu la nature même des microparticules.

Il s'est avéré nécessaire pour la description de l'état du système en mécanique quantique d'utiliser la fonction complexe des seules coordonnées $\psi(q_1, q_2, \ldots, q_f)$ telle que son module

$$\psi^*\psi = |\psi|^2$$

soit proportionnel à la probabilité de trouver la particule en un point déterminé de l'espace; la probabilité de trouver la particule dans un petit

volume $d\tau = dq_1, \ldots, dq_f$ autour du point de coordonnées $q_1, \ldots, q_f$ est égale à

$$\psi^* \psi \, dq_1 \ldots dq_f = |\psi|^2 \, d\tau. \tag{13.1}$$

En particulier, pour une particule la fonction ψ dépend de ses coordonnées cartésiennes x, y, z et l'expression de probabilité (13.1) prend la forme

$$\psi^*(x, y, z)\psi(x, y, z) \, dx \, dy \, dz \equiv |\psi(x, y, z)|^2 \, dx \, dy \, dz. \tag{13.2}$$

Par suite le carré du module de la fonction ψ est la densité de probabilité $w(x, y, z)$ de trouver la particule en un point déterminé de l'espace :

$$w(x, y, z) = |\psi(x, y, z)|^2. \tag{13.3}$$

Pour des raisons historiques la fonction ψ qui joue un rôle fondamental en mécanique quantique est appelée fonction d'onde. Comme on le sait d'après le premier tome (§ 140) cette appellation est due au fait que l'état d'une particule libre d'impulsion déterminée est décrit en fonction des coordonnées et du temps par la fonction

$$\psi(x, y, z, t) = ae^{\frac{i}{\hbar}[(xp_x + yp_y + zp_z) - Et]}.$$

C'est bien l'onde de de Broglie se manifestant dans les phénomènes déjà connus d'interférences des particules. L'appellation de « fonction d'onde » se conserve aussi dans le cas général quoique l'image de l'onde plane décrivant l'état d'une particule en l'absence de champ ne convienne plus à la description du comportement d'un système de N particules qui exigerait l'étude des « ondes » dans un espace à $3N$ dimensions.

Puisque la fonction ψ caractérise l'état d'un système physique, ses propriétés mathématiques doivent satisfaire aux exigences de finitude, de continuité et d'univocité sur tout le domaine de variation des variables indépendantes, c'est-à-dire aux exigences qui ont été appelées au § 8 conditions standardisées.

La mécanique quantique a ceci de particulier que *l'état du système y est décrit par la fonction complexe ψ qui par elle-même n'a pas de contenu physique mais dont le carré du module $\psi^*\psi = |\psi|^2$ s'interprète comme la densité de probabilité de trouver la particule en un point déterminé de l'espace.*

De cette interprétation se dégagent deux conséquences importantes. D'abord on voit que la fonction ψ peut toujours, sans modifier son contenu physique, être multipliée par un facteur de phase complexe quelconque $e^{i\delta}$ où δ est un nombre réel quelconque dont le carré du module est égal à l'unité; cette multiplication ne modifie pas la densité de probabilité (13.3). En outre de (13.3) il découle que la probabilité de trouver la particule en un certain volume fini V est donnée par la formule

$$W(V) = \int_V |\psi(x, y, z)|^2 \, dx \, dy \, dz. \tag{13.4}$$

Si l'on effectue l'intégration sur tout l'espace, la probabilité deviendra une

certitude, la particule se trouvant toujours en un certain point de l'espace. Il faut donc poser la condition que la fonction ψ soit normée à l'unité :

$$\int |\psi(x, y, z)|^2 \, dx \, dy \, dz = 1. \tag{13.5}$$

Ainsi donc, on impose habituellement à la fonction ψ la condition de normalisation et par suite elle doit être de carré intégrable. Cela signifie en particulier que la fonction ψ doit décroître suffisamment vite à l'infini. Il est vrai, on le verra plus bas qu'il existe dans la pratique des cas importants (par exemple le mouvement d'une particule libre) quand la fonction ψ remplit les conditions standardisées mais n'est pas de carré intégrable. Dans cette situation on a recours à d'autres modes de normalisation suggérés par des considérations physiques complémentaires (voir § 49).

En conclusion de ce paragraphe notons que même si la fonction ψ est de carré intégrable, il n'est pas forcément nécessaire de la normer à l'unité, autrement dit de lui imposer la condition (13.5). Dans le cas général il suffit de modifier quelque peu l'interprétation de la fonction ψ et de considérer que la quantité $|\psi|^2$ n'est pas égale à la densité de probabilité mais lui est *proportionnelle*. Alors la formule (13.2) définira la probabilité relative et la formule (13.4) de probabilité de trouver la particule dans un volume fini V se transforme de la façon suivante :

$$W(V) = \frac{\int\limits_V |\psi(x, y, z)|^2 \, dx \, dy \, dz}{\int |\psi(x, y, z)|^2 \, dx \, dy \, dz}, \tag{13.6}$$

où au dénominateur l'intégration est étendue à tout l'espace. Ainsi donc, la liberté de définition de la fonction ψ en mécanique quantique est très grande, en principe elle peut être multipliée par un nombre complexe sans affecter le contenu physique de la théorie.

§ 14. Principe de superposition

Une des plus fondamentales conceptions de la mécanique quantique est le principe de superposition des états. En physique classique un principe analogue est également connu. Appliqué aux processus ondulatoires son contenu peut être résumé ainsi. Si en un certain point d'un milieu élastique (ou d'un champ électromagnétique) arrivent deux ondes provoquant les ébranlements $u_1(x, t)$ et $u_2(x, t)$ l'ébranlement résultant s'obtient par une simple addition :

$$u_{12}(x, t) = u_1(x, t) + u_2(x, t). \tag{14.1}$$

Le principe classique de superposition est tout d'abord à la base de l'explication de l'interférence des ondes. Si on élève au carré les deux membres de (14.1), considérant u_1 et u_2 comme des vibrations cohérentes et

on prenne la moyenne du résultat sur la période, on obtiendra une relation entre les carrés des amplitudes, c'est-à-dire entre les intensités. Du fait de l'existence du double produit dans le second membre les intensités ne sont pas seulement sommées, mais donnent lieu à une figure d'interférences complexe présentant une série de maximums et de minimums. Ainsi donc, le principe de superposition se traduit en physique classique par l'apparition, par exemple, d'ondes stationnaires de la corde, d'images complexes de régions en vibration et au repos de la membrane (figures de Chladni), d'interférences de la lumière traversant un écran à deux fentes et nombre d'autres phénomènes.

On sait maintenant que peuvent interférer non seulement des ondes classiques mais également des particules microscopiques, les électrons, les protons, les neutrons, etc. Les phénomènes où se manifeste l'interférence des particules ont été décrits en détail dans le premier tome de l'ouvrage; un grand nombre d'exemples a été également donné au premier chapitre du présent tome. La description de ces phénomènes d'interférences exige comme on le voit l'utilisation du principe de superposition qui coïncide par sa forme avec son énoncé classique, mais en diffère toutefois par son contenu et conduit à une série de résultats d'apparence paradoxale.

Pour bien saisir de quelle façon en mécanique quantique apparaît la nécessité de recourir au principe de superposition et quelles en sont les caractéristiques particulières on reprendra l'expérience d'interférences des électrons traversant deux fentes. Soit donc une source d'électrons monoénergétiques qui frappent un écran opaque muni de deux fentes pour atteindre ensuite une paroi absorbante. Convenons de même que le long de cette paroi suivant une droite parallèle à la ligne joignant les fentes et qu'on adoptera pour l'axe x peut se déplacer un détecteur (par exemple un compteur Geiger) enregistrant les électrons.

Supposons d'abord que seule la première fente est ouverte. Désignant par $\psi_1(x)$ la fonction d'onde de l'électron ayant traversé cette fente (la seconde étant masquée) on aura pour expression de la densité de probabilité de trouver l'électron au point de coordonnée x

$$w_1(x)=|\psi_1(x)|^2. \tag{14.2}$$

De façon analogue pour la seconde fente lorsque la première est masquée on a

$$w_2(x)=|\psi_2(x)|^2. \tag{14.3}$$

Démasquons maintenant les deux fentes et cherchons à expliquer les figures d'interférences apparaissant dans ce cas. Notons tout d'abord que dans cette expérience les électrons se comportent comme des particules habituelles: elles sont enregistrées sous des portions bien déterminées en des positions déterminées du détecteur. On pourrait donc dire que chaque électron considéré traverse soit la première soit la seconde fente. Mais cette assertion est en contradiction avec les faits expérimentaux. En effet, si elle

avait été juste, on pourrait masquer la seconde fente et laisser passer tous les électrons qui doivent traverser la première fente puis masquer la première fente en démasquant la seconde et tout simplement additionner les distributions obtenues. Le résultat serait

$$w_{12}(x)=w_1(x)+w_2(x)=|\psi_1(x)|^2+|\psi_2(x)|^2 \qquad (14.4)$$

en contradiction manifeste avec les figures d'interférences observées au cours de l'expérience. On est ainsi en présence du premier paradoxe de la mécanique quantique : on ne peut affirmer que l'électron considéré avait traversé une fente déterminée.

On peut tenter de sortir de cette ambiguïté en considérant que dans la réalité le mouvement de l'électron est beaucoup plus complexe qu'on ne le croît et précisément d'adopter qu'en principe avant d'atteindre le détecteur l'électron est capable de passer plusieurs fois de la première fente à la seconde et inversement. Mais il n'est alors pas possible d'expliquer l'existence, les deux fentes étant démasquées, de franges « obscures » en des points où on avait obtenu des franges « brillantes » avec une seule fente ouverte.

On aurait pu penser enfin que les figures d'interférences se formaient par le passage simultané à travers les fentes d'un grand nombre d'électrons interagissant entre eux. En d'autres termes on aurait pu croire en principe que l'interférence était la conséquence des propriétés de tout l'ensemble et non pas des propriétés des électrons isolés. Or cette interprétation est complètement réfutée par les expériences directes montées par V. Fabriquant, L. Biberman et N. Souchkine (voir t. I, p. 439). Dans cette expérience les électrons traversaient l'interféromètre en un faisceau si faible que l'intervalle de temps entre deux passages successifs de l'instrument par les particules était d'environ 30 000 fois (!) supérieur au temps mis par un électron pour traverser tout l'interféromètre. Dans cette situation les électrons ne pouvaient pas évidemment agir les uns sur les autres. Or, l'expérience étant conduit suffisamment longtemps, les figures d'interférences obtenues ne différaient aucunement de celles obtenues dans une expérience de courte durée avec un faisceau dont l'intensité était de 10^7 fois supérieure. C'est ainsi qu'apparaît un second paradoxe : l'électron qui se comporte comme une particule (voir plus haut) « interfère avec lui-même », c'est-à-dire présente des propriétés ondulatoires. C'est dans ce sens qu'on parle habituellement de la *dualité onde-corpuscule* de l'électron.

Les conclusions formulées précédemment obligent à tenter de décrire l'interférence des électrons sur la base du principe de superposition formellement identique au principe classique. Si les électrons pouvaient être assimilés à des particules habituelles (telles des balles traversant deux ouvertures d'une plaque blindée), les densités de probabilité s'ajouteraient comme dans (14.4) et on n'observerait pas d'interférences. Mais on conviendra qu'en réalité dans le cas des électrons ce sont les fonctions ψ qui s'additionnent :

$$\psi_{12}(x)=\psi_1(x)+\psi_2(x) \qquad (14.5)$$

[cf. (14.1)]. Dans ce cas la densité de probabilité résultante aura pour expression

$$w_{12}(x)=|\psi_{12}(x)|^2=|\psi_1(x)+\psi_2(x)|^2. \tag{14.6}$$

En élevant le module de la somme des nombres complexes ψ_1 et ψ_2 au carré et tenant compte des égalités (14.2), (14.3) on obtient la distribution d'interférences typique

$$w_{12}(x)=|\psi_1|^2+|\psi_2|^2+2|\psi_1|\cdot|\psi_2|\cos(\varphi_1-\varphi_2)=$$
$$=w_1+w_2+2\sqrt{w_1w_2}\cos(\varphi_1-\varphi_2),$$

où φ_1 et φ_2 sont les phases des fonctions complexes ψ_1 et ψ_2 dépendant de la coordonnée x. Ainsi donc, la *description formelle* de l'interférence des électrons est en fait tout à fait analogue à la description de l'interférence des ondes classiques. Dans ce cas le rôle de l'ébranlement $u(x, t)$ est joué ici par la fonction ψ et le rôle de l'intensité par la densité de probabilité. Quant à l'égalité (14.5) qui est l'analogue de l'égalité (14.1) elle constitue le contenu du principe de superposition pour le cas étudié.

On a déjà souligné certains aspects de comportement inhabituel des microobjets. D'autres déductions apparemment paradoxales du principe de superposition en mécanique quantique seront données plus bas; on passera maintenant à sa formulation générale. Notons tout d'abord qu'on avait admis plus haut de façon non explicite la symétrie de l'installation expérimentale. Cela se traduisit dans l'égalité des coefficients de ψ_1 et de ψ_2 dans la relation (14.5). Si les fentes sont suffisamment éloignées l'une de l'autre et la source d'électrons est sensiblement déplacée vers l'une d'elles, on verra alors dominer l'onde traversant justement cette fente. Dans ce cas la superposition des états ψ_1 et ψ_2 doit être pondérée, de sorte que dans le cas général l'état de l'électron, les deux fentes étant démasquées, sera décrit par la fonction

$$\psi_{12}(x)=c_1\psi_1(x)+c_2\psi_2(x). \tag{14.7}$$

Ici c_1 et c_2 sont des nombres complexes dont la signification sera éclairée dans les paragraphes suivants.

En généralisant les propositions précédentes à tout ensemble fini ou même dénombrable d'états arbitraires du système de mécanique quantique formulons le *principe de superposition* suivant :

si en mécanique quantique un système peut se trouver dans des états décrits par les fonctions d'ondes $\psi_1(x)$, $\psi_2(x)$, ..., *il peut se trouver aussi dans l'état décrit par une combinaison linéaire arbitraire de ces fonctions, c'est-à-dire par la fonction*

$$\psi(x)=\sum_k c_k\psi_k(x). \tag{14.8}$$

« En mécanique quantique, la possibilité d'obtenir de nouveaux états du système par simple superposition est liée au fait que les équations de définition des états sont linéaires par rapport aux inconnues. Il est donc naturel qu'on ait tenté d'établir une analogie avec les systèmes de la mécanique

classique, régis par les équations linéaires et, par conséquent, un certain principe de superposition est valable (par exemple avec les cordes ou les membranes vibrantes). A cause de ces analogies, on a parfois donné le nom de « Mécanique ondulatoire » à la mécanique quantique. Il faut cependant insister sur le fait que la superposition qui apparaît en mécanique quantique est d'une nature essentiellement différente de celle que l'on rencontre dans la théorie classique. Dans ce cas, les analogies peuvent donc nous induire fortement en erreur. »*)

Tâchons maintenant de dégager les particularités caractéristiques qui distinguent le principe de superposition quantique du principe classique.

1. La fonction ψ décrit le comportement des *particules* quantiques. Or la possibilité de construire une combinaison linéaire arbitraire avec les fonctions ψ traduit, comme on l'a vu, l'existence de propriétés *ondulatoires* des particules. Ainsi donc, le principe de superposition est l'expression de la dualité onde-corpuscule des microobjets absolument inconcevable du point de vue classique.

2. Supposons que la fonction $\psi_1(x)$ décrit un état dans lequel en mesurant une certaine grandeur physique on obtient avec certitude une certaine valeur déterminée A_1 et la fonction $\psi_2(x)$ décrit un état pour lequel la même grandeur une fois mesurée donne avec certitude la valeur A_2. Formons la superposition de ces états de la forme (14.7). Dans le cas classique la grandeur considérée prendra dans le nouvel état une certaine valeur « intermédiaire » entre A_1 et A_2. En mécanique quantique, au contraire, la mesure de cette grandeur à l'état $\psi_{12}(x)$ donnera toujours soit exactement A_1, soit exactement A_2. Cela étant, la distribution des résultats de ces mesures ne se présentera que sous forme de probabilité (comme on le verra dans les paragraphes suivants ces probabilités se déterminent justement par les carrés des modules des coefficients c_1 et c_2). La discontinuité des valeurs des grandeurs physiques et l'indétermination des résultats des mesures est la seconde particularité caractéristique du principe de superposition en mécanique quantique.

3. Reprenons de nouveau l'expérience d'interférences et notons la particularité importante suivante. Avant la mesure de la position de l'électron derrière l'écran il se trouvait dans l'état $\psi_{12}(x)$ et aussitôt après cette mesure, il occupait soit l'état $\psi_1(x)$ soit l'état $\psi_2(x)$. Cette transition par saut des microobjets d'un état à l'autre au cours de l'action de mesure quelconque est une loi générale et spécifique de la mécanique quantique.

4. Indiquons enfin encore une différence essentielle entre le principe de superposition de la mécanique quantique et classique. En physique classique la superposition de l'état vibratoire à lui-même conduit à un nouvel état vibratoire dont l'amplitude est double. Quant à la mécanique quantique, comme on l'a vu à la fin du paragraphe précédent, les états décrits par les fonctions $\psi(x)$ et $c\psi(x)$ sont identiques. Pour le comprendre il suffit de se rappeler l'interprétation probabiliste de la fonction ψ qui seule

*) P. Dirac, *Les principes de la mécanique quantique*, Paris, PUF.

lui attribue son sens de fonction d'état : le carré du module de la fonction d'onde, indépendamment de sa normalisation, détermine la probabilité de trouver la particule dans l'élément de volume fini suivant la formule (13.6). Cette formule montre que quel que soit le nombre constant c par lequel on multiple la fonction ψ initiale elle décrira toujours le même état, car ce nombre se simplifie tout simplement.

Ainsi donc, quand on essaye de se représenter d'une manière intuitive l'essence du principe de superposition en mécanique quantique, il s'avère bizarre et paradoxal. En effet, « On ne peut guère imaginer d'une façon précise un photon qui se trouve en même temps en partie dans l'un et en partie dans l'autre de deux états distincts; encore moins peut-on voir comment cette situation est équivalente à celle dans laquelle le photon se trouve partiellement en deux autres états différents des précédents. Ou encore tout entier dans un état unique. Nous devrons cependant nous familiariser avec les nouvelles relations entre états qu'implique cette manière de parler, et notre prochaine tâche sera de coordonner en une théorie mathématique cohérente, les lois auxquelles elles obéissent. » *) Un des traits caractéristiques de l'appareil mathématique de la mécanique quantique introduit par le principe de superposition est la linéarité des équations et des opérateurs utilisés.

C'est Niels Bohr qui a donné l'explication complètement libérée des paradoxes apparents des particularités des états des microparticules régies par les lois de la mécanique quantique. De nombreuses discussions de Bohr avec Einstein sur les questions de principe de la physique atomique ont contribué à éclaircir ces problèmes. L'idée fondamentale de la conception de Bohr est que tous ces paradoxes ne s'évanouissent qu'à la condition de considérer les états non pas en eux-mêmes, séparément des modes d'observations, mais en ayant en vue que ces états des objets *microscopiques* sont obligatoirement étudiés au moyen des instruments *macroscopiques* dont le comportement est décrit par les lois de la physique classique **).

§ 15. Variables dynamiques de la mécanique quantique

On a souligné à maintes reprises que les conceptions fondamentales du système de la mécanique classique étaient les notions d'état et de variables dynamiques. Le problème de la description de l'état en mécanique quantique fut examiné en détail au § 13. Passons maintenant aux variables dynamiques. En mécanique classique on englobe sous l'expression de « variables dynamiques » les grandeurs telles que les coordonnées de la particule, les impulsions, les composantes du moment cinétique, l'énergie.

*) P. Dirac, *Les principes de la mécanique quantique*, Paris, PUF.

**) Sur ces intéressants problèmes on peut recommander au lecteur le livre de N. Bohr, *Physique atomique et connaissance humaine*, et, tout particulièrement, l'article *Discussion avec Einstein sur les problèmes épistémologiques de la physique atomique*. Les problèmes de principe soulevés par la mécanique quantique sont également examinés en détail dans le livre de V. Fock, *Physique quantique et structure de la matière*, éd. de l'Université de Léningrad, 1965 (en russe).

On appellera également ici toutes ces grandeurs variables dynamiques. Entre ces variables il s'établit en mécanique classique une série de relations identiques. Ainsi, par exemple, les composantes du moment cinétique s'expriment au moyen des coordonnées et des impulsions :

$$L_x = yp_z - zp_y;$$

les expressions correspondantes pour L_y et L_z s'obtiennent par permutation circulaire. L'énergie totale (fonction hamiltonienne) est liée aux impulsions et à l'énergie potentielle qui est fonction des coordonnées par la relation

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z),$$

etc.

Une question se pose : quelles sont les grandeurs correspondant à ces variables dynamiques en mécanique quantique? On sait que les mouvements dans des systèmes extrêmement petits qui ne se prêtent à la description qu'en mécanique quantique n'obéissent pas aux lois de la mécanique classique, mais sont réglés par des lois quantiques particulières. Cependant il est souhaitable de conserver en mécanique quantique le schéma utilisé en mécanique classique. Ces deux objectifs sont atteints en mécanique quantique de façon très particulière. Précisément, on y utilise les mêmes variables dynamiques qu'en mécanique classique mais en leur associant des grandeurs de nature mathématique différente. En mécanique classique on utilise des grandeurs qu'on peut additionner, multiplier et qui obéissent en même temps à certains axiomes connus. Au nombre de ces axiomes se trouve l'axiome de commutativité : le produit est indépendant de l'ordre des facteurs, c'est-à-dire $ab = ba$. L'originalité de la mécanique quantique réside dans ce qu'elle utilise pour la description des variables dynamiques des grandeurs dont l'algèbre est très proche de l'algèbre des grandeurs usuelles tout en différant de façon essentielle. Notamment, aux grandeurs qui correspondent en mécanique quantique aux variables dynamiques l'axiome de commutativité du produit n'est plus applicable. Cela signifie que pour ces grandeurs, en règle générale,

$$\hat{F}\hat{G} \neq \hat{G}\hat{F}.$$

On a vu plus haut un exemple de grandeurs régies par cette algèbre particulière, celui des opérateurs linéaires. On a vu également que les opérateurs tels que « variable indépendante » et « dérivation par rapport à cette variable indépendante » appartiennent aux grandeurs non commutatives, car [cf. les formules (7.8) et (7.9)]

$$\hat{x}\frac{d}{dx} \neq \frac{d}{dx}\hat{x}.$$

On adoptera maintenant la convention suivante en qualité du premier postulat de la mécanique quantique : *en mécanique quantique à chaque variable dynamique de la mécanique classique il faut faire correspondre un opérateur linéaire hermitien.* Dans le chapitre suivant on fournira des

arguments plus développés et profonds à l'appui de ce schéma de la mécanique quantique mais en attendant on adoptera l'hypothèse formulée en qualité de postulat et on déterminera le type d'opérateurs associés aux variables dynamiques fondamentales.

Cherchons avant tout la forme d'opérateurs correspondant aux coordonnées et aux impulsions. Notons que la forme des principaux opérateurs sera toujours au début définie en coordonnées cartésiennes, la transformation en d'autres coordonnées ne sera effectuée qu'au cas où cela s'avérera rationnel. Considérant que la fonction ψ à l'aide de laquelle on avait convenu de décrire l'état du système dans la représentation de Schrödinger est justement une fonction des coordonnées, à ces dernières de même qu'à leurs fonctions (par exemple, à l'énergie potentielle) est associé l'opérateur multiplication. Par exemple, l'opérateur « coordonnée $\hat{x}$ » transforme la fonction ψ en $x\psi$

$$\hat{x}\psi(x)=x\psi(x). \tag{15.1}$$

En guise d'opérateur de l'impulsion p_x on choisira l'opérateur $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$, c'est-à-dire l'opérateur transformant la fonction ψ en la fonction $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \psi}{\partial x}$. Les opérateurs correspondant aux impulsions p_y et p_z sont construits de façon analogue. On obtient aussi les correspondances suivantes.

Variable dynamique de la mécanique classique	Opérateur de la mécanique quantique
p_x	$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$
p_y	$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}$
p_z	$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}$

(15.2)

Sous forme vectorielle l'opérateur de l'impulsion a pour expression

$$\hat{\mathbf{p}}=\frac{\hbar}{i}\operatorname{grad}\equiv\frac{\hbar}{i}\nabla, \tag{15.2'}$$

où ∇ est l'opérateur « nabla » connu de l'analyse vectorielle aux composantes $\nabla=\left\{\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right\}$. La raison du choix effectué des opérateurs des composantes de l'impulsion sera éclaircie plus loin.

Maintenant on peut former les opérateurs des autres grandeurs mécaniques en se servant des définitions de la mécanique classique et en remplaçant les grandeurs usuelles qui y figurent par des opérateurs correspondants. Par exemple, pour la composante x du moment cinétique on obtient :

Variable dynamique de la mécanique classique	Opérateur de la mécanique quantique
$L_x = yp_z - zp_y$	$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$. (15.3)

De façon analogue on établit la forme des opérateurs L_y et L_z.

Déterminons maintenant la forme d'un opérateur particulièrement important, l'opérateur de Hamilton ou le hamiltonien. En mécanique classique la fonction de Hamilton au cas où les forces magnétiques sont absentes est égale à la somme des énergies cinétique et potentielle exprimée en fonction des impulsions et des coordonnées :

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z). \tag{15.4}$$

L'opérateur correspondant de la mécanique quantique est relié aux opérateurs impulsion et coordonnée par la relation

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + \hat{U}(x, y, z). \tag{15.5}$$

Pour trouver la forme explicite de cet opérateur il faut tout d'abord déterminer la forme des opérateurs $\hat{p}_x^2$, $\hat{p}_y^2$, $\hat{p}_z^2$. Par définition du produit des opérateurs on a en appliquant l'opérateur à une fonction arbitraire

$$\hat{p}_x^2\psi = \hat{p}_x(\hat{p}_x\psi) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) = -\hbar^2\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}$$

et des expressions analogues pour les deux autres opérateurs. Considérant que l'opérateur $\hat{U}$ en tant que fonction des coordonnées est le produit par cette fonction, écrivons l'opérateur $\hat{H}$ sous une forme explicite :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + \hat{U}(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(x, y, z), \tag{15.6}$$

où Δ est l'opérateur de Laplace ou le laplacien.

On a ainsi obtenu le tableau suivant des expressions explicites des principaux opérateurs de la mécanique quantique :

Variable dynamique de la mécanique classique		Opérateur de la mécanique quantique
Coordonnée	$\mathbf{r}$	$\hat{\mathbf{r}}$
	x, y, z	x, y, z
Impulsion	$\mathbf{p}$	$\frac{\hbar}{i}\nabla$
	p_x, p_y, p_z	$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}$

Variable dynamique de la mécanique classique		Opérateur de la mecanique quantique
Moment cinétique	$\mathbf{L}=\mathbf{r}\times\mathbf{p}$	$\hat{\mathbf{L}}=\frac{\hbar}{i}\mathbf{r}\times\nabla$
	$L_x=yp_z-zp_y$	$\hat{L}_x=\frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)$
	$L_y=zp_x-xp_z$	$\hat{L}_y=\frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)$
	$L_z=xp_y-yp_x$	$\hat{L}_z=\frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)$
Energie (en l'absence d'un champ magnétique)	$H=\frac{p^2}{2m}+U(\mathbf{r})$	$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+\hat{U}(\mathbf{r})$

§ 16. Valeurs propres et fonctions propres des opérateurs de la mécanique quantique

On voit maintenant que l'étrangeté signalée de la mécanique quantique réside dans ce qu'elle établit son schéma en utilisant certaines grandeurs abstraites des mathématiques. Notamment à la différence de la mécanique classique où l'état du système physique est décrit par des coordonnées et des impulsions, c'est-à-dire par un ensemble de *nombres*, en mécanique quantique l'état pour une date donnée est décrit par une fonction complexe et *cette fonction ne possède pas de sens physique par elle-même, seul le carré de son module s'interprète statistiquement comme une densité de probabilité* de trouver la particule à l'endroit donné. Quant aux variables dynamiques dont on se sert pour la description d'un mouvement en mécanique classique on leur oppose également en mécanique quantique des grandeurs abstraites, les opérateurs linéaires et hermitiens. A la fin de ce chapitre, au § 27, on verra que ces opérateurs sont liés entre eux par des équations identiques à celles qui sont établies entre les variables dynamiques en mécanique classique, par exemple, $\dot{\hat{x}}=\hat{p}_x/m$, etc. Ainsi donc, on peut mener à bout la construction du schéma logique ne présentant pas de contradiction. Cependant le trait particulier de ce schéma est que *jusqu'à présent* il ne permet pas de relier les résultats mathématiques à ceux des expériences quantitatives au cours desquelles on effectue toujours des mesures aboutissant à certains nombres.

Pour relier les opérateurs aux nombres obtenus par des mesures on s'appuie avant tout en mécanique quantique sur le fait qu'à chaque opérateur on peut faire correspondre des fonctions qui sont ses *fonctions propres*, c'est-à-dire des fonctions satisfaisant à l'exigence

$$\hat{F}u=\lambda u,$$

où λ est un nombre (voir § 8). En outre, si l'opérateur $\hat{F}$ est hermitien, alors, comme c'est montré au § 9, les nombres λ, valeurs propres de l'opérateur $\hat{F}$, seront réels. Ces circonstances permettent de relier les opérateurs aux nombres obtenus par des mesures et, notamment, à la réalisation de ce dessein contribue le postulat suivant :

Si le système se trouve dans l'état décrit par la fonction propre ψ_i de l'opérateur d'une certaine variable dynamique, alors la mesure de la variable dynamique correspondante sera toujours (c'est-à-dire avec certitude) donnée par le nombre λ_i qui est la valeur propre de l'opérateur $\hat{F}$ associé à la fonction propre ψ_i.

Une très bonne analogie des relations entre les opérateurs et les nombres obtenus au cours des mesures nous est fournie par les relations entre les vecteurs et leurs projections sur les axes de coordonnées : on obtient des résultats mathématiques en opérant soit avec les vecteurs eux-mêmes, soit avec leurs projections. Dans ce dernier cas on peut recourir à l'algèbre connue des nombres ordinaires.

En mécanique quantique un rôle particulièrement important revient à l'équation aux fonctions propres et aux valeurs propres de l'opérateur énergie. Dans les cas où l'énergie potentielle ne dépend pas du temps on voit intervenir la loi de conservation de l'énergie. En mécanique classique

$$H=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+U(x, y, z)=E.$$

L'équation correspondante aux fonctions propres et aux valeurs propres de l'opérateur énergie est

$$\hat{H}\psi=E\psi \tag{16.1}$$

où le nombre E est la valeur propre de l'opérateur énergie; sous forme explicite

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi+U\psi=E\psi. \tag{16.2}$$

En intégrant cette équation différentielle aux dérivées partielles du second ordre et en choisissant les solutions qui remplissent les conditions standardisées on obtient l'ensemble de fonctions propres de l'opérateur énergie. Les valeurs propres de l'énergie correspondant à ces fonctions propres forment le spectre énergétique de la particule dans le champ de potentiel donné U. Ce spectre peut être aussi bien discret que continu. Dans le premier cas les fonctions propres ψ_i et les valeurs propres λ_i sont affectées d'un même indice i; dans le second la valeur propre λ figure dans la solution en qualité de paramètre variant continûment. Ainsi donc, le problème de quantification se résout automatiquement suivant les propriétés des fonctions propres de l'équation (16.1) et n'oblige pas à recourir à des hypothèses spéciales autres que les deux postulats fondamentaux de la mécanique quantique formulés plus haut.

§ 17. Valeurs moyennes*)

En mécanique classique chaque variable dynamique a une valeur bien déterminée. Cette valeur est le nombre obtenu par la mesure de la grandeur qui nous intéresse. La justification de l'association à toute variable dynamique de cette valeur réside dans le fait que ce nombre est obtenu *chaque fois* après mesure quand le système se trouve au même état.

En mécanique quantique la situation est différente. Examinons le cas du système se trouvant dans l'état obtenu par superposition des états ψ_1 et ψ_2 aux valeurs propres respectivement λ_1 et λ_2. Si le système se trouve soit dans l'état ψ_1, soit dans l'état ψ_2, la mesure correspondante donnera obligatoirement le nombre déterminé λ_1 ou λ_2 respectivement. Une question se pose de savoir quelle valeur sera obtenue quand le système se trouve dans l'état

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2.$$

Si le système est classique, on obtiendrait de même un nombre rigoureusement déterminé λ « intermédiaire » entre λ_1 et λ_2. En mécanique quantique le résultat est différent. On y obtient après mesure non pas un nombre déterminé mais un des nombres possibles et, précisément, soit λ_1 soit λ_2 et aucun autre. De plus on ne peut prévoir auquel de ces deux nombres conduira la mesure : dans certains cas on obtiendra λ_1 et dans d'autres λ_2. Chaque valeur est obtenue non pas avec certitude mais avec une probabilité déterminée. Comme on l'a signalé au § 14 cela signifie que l'action de mesure exerce sur le système une influence inévitable et imprévisible : avant la mesure le système se trouvait dans l'état ψ et après la mesure il passe à l'état ψ_1 ou ψ_2.

Cette assertion a été formulée par Dirac de façon transparemment explicite. « En général, lorsqu'on effectue une observation sur un système atomique quelconque, préparé d'une certaine façon et qui se trouve par conséquent dans un état donné, le résultat ne sera pas complètement déterminé, c'est-à-dire on obtiendra en général des nombres totalement différents si l'on répète plusieurs fois la même mesure dans les conditions identiques. *Si l'on refait cependant la mesure un grand nombre de fois, on constatera qu'un même résultat particulier pour un état donné se retrouvera un nombre de fois égal à une fraction déterminée et toujours la même, du nombre total des mesures; nous pouvons donc dire que, chaque fois qu'on répète l'expérience, il existe une probabilité bien définie d'obtenir ce résultat particulier.* La théorie nous permet de calculer cette probabilité; celle-ci peut quelquefois être égale à l'unité et dans ce cas l'indétermination du résultat disparaît complètement ».**)

Il s'ensuit donc qu'on ne peut, en général, attribuer en mécanique quantique à la variable dynamique une valeur déterminée, mais on peut

*) Avant d'aborder ce paragraphe on recommande de lire l'Annexe I du t. I (p. 515 et suiv.).

**) P. Dirac, *Les principes de la mécanique quantique*, Paris, PUF.

toujours y attribuer une probabilité déterminée d'obtenir la valeur donnée par des mesures. Or si la probabilité est connue, on peut calculer la *valeur moyenne*.

Examinons ce problème sur un exemple simple consistant dans la détermination de la probabilité de la position de l'électron. Supposons que l'état du système auquel appartient l'électron étudié est décrit par la fonction d'onde $\psi(x)$, c'est-à-dire qu'il s'agit de la position sur l'axe x. Le sens physique de la fonction d'onde dans le cas concerné réside dans ce que la densité de probabilité de trouver l'électron au point de coordonnée x est égale à $|\psi(x)|^2$. Dans ce cas la valeur moyenne de la coordonnée x dans l'état $\psi(x)$ ou, plus précisément, son espérance mathématique sera égale à *)

$$\bar{x}=\frac{\int x\psi^*(x)\psi(x)\,dx}{\int \psi^*(x)\psi(x)\,dx}. \tag{17.1}$$

Si, de plus, la fonction d'onde est normée à l'unité, la valeur moyenne cherchée sera représentée par la formule

$$\bar{x}=\int x\psi^*(x)\psi(x)\,dx. \tag{17.2}$$

Profitons ensuite de ce que l'opérateur de la variable dynamique « coordonnée x » est tout simplement une multiplication par x. Alors la formule (17.2) peut être récrite sous une forme symétrique :

$$\bar{x}=\int \psi^*(x)\hat{x}\psi(x). \tag{17.3}$$

Il est manifeste que ce résultat peut être généralisé au cas de toute coordonnée q et de toute fonction de coordonnées spatiales. La valeur moyenne de la coordonnée q_k est

$$\bar{q}_k=\int \psi^*(q_1, q_2, \ldots, q_f)\hat{q}_k\psi(q_1, q_2, \ldots, q_f)\,dq_1\ldots dq_f \tag{17.4}$$

et la valeur moyenne de la fonction $F(q_1, q_2, \ldots, q_f)$ est

$$\overline{F(q_1, \ldots, q_f)}=$$

$$=\int \psi^*(q_1, \ldots, q_f)\hat{F}(q_1, \ldots, q_f)\psi(q_1, \ldots, q_f)\,dq_1\ldots dq_f. \tag{17.4'}$$

Cherchons maintenant la valeur moyenne de l'impulsion et commençons de même par le cas le plus simple de détermination de l'espérance mathématique de la composante p_x pour une particule se mouvant le long de l'axe

*) Voir t. I, Annexe I (p. 512 et suiv.).

x. Par analogie avec (17.3) on peut postuler à titre d'hypothèse la « règle » suivante de la recherche de $\bar{p}_x$ en se servant dans ce cas de l'opérateur $\hat{p}_x$:

$$\bar{p}_x = \int \psi^*(x) \hat{p}_x \psi(x)\, dx = \int \psi^*(x) \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}\right) \psi(x)\, dx = \frac{\hbar}{i} \int \psi^*(x) \frac{d\psi}{dx}\, dx. \tag{17.5}$$

La généralisation au cas de toute impulsion ainsi que de toute fonction de coordonnées et impulsions canoniques est toute indiquée. Soit $F \equiv \equiv F(q_1, q_2, \ldots, q_f, p_1, p_2, \ldots, p_f)$; alors

$$F = \int \psi^*(q_1, q_2, \ldots, q_f) \hat{F}\left(q_1, q_2, \ldots \right.$$

$$\left. \ldots, q_f, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_1}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_2}, \ldots, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_f}\right) \psi(q_1, q_2, \ldots, q_f)\, d\tau, \tag{17.6}$$

où $d\tau = dq_1\, dq_2 \ldots dq_f$.

La formule (17.6) avec les postulats de description statistique de l'état du système à l'aide de la fonction d'onde ainsi que ceux de la signification des valeurs propres et des fonctions propres constitue un des postulats principaux de la mécanique quantique. Ce postulat est formulé ainsi : *dans tout état décrit par la fonction d'onde* $\psi(q_1, q_2, \ldots, q_f)$ *l'espérance mathématique de la valeur de la variable dynamique* $F(q_1, \ldots, q_f, p_1, \ldots, p_f)$ *s'exprime par la formule*

$$F = \int \psi^* \hat{F} \psi\, d\tau, \tag{17.7}$$

à condition que la fonction d'onde soit normée à l'unité. En guise de justification de ce postulat on peut s'appuyer sur le fait qu'il satisfait aux propositions principales de la théorie des probabilités concernant les espérances mathématiques (valeurs moyennes), à savoir*) :

1. La valeur moyenne d'une grandeur certaine est cette grandeur certaine elle-même.

Soient F une variable dynamique à spectre discret de valeurs propres, ψ la fonction propre de l'opérateur de cette variable dynamique et λ la valeur propre correspondant à cette fonction. Alors d'après la définition des valeurs propres

$$\hat{F}\psi = \lambda\psi. \tag{17.8}$$

Le postulat sur les sens des valeurs propres affirme que dans les mesures de la variable dynamique $\hat{F}$ dans l'état caractérisé par la fonction propre le nombre λ doit être obtenu avec une certitude. Calculant l'espérance mathématique d'après la formule (17.7) et se servant de (17.8) il vient

$$F = \int \psi^* \hat{F} \psi\, d\tau = \lambda \int \psi^* \psi\, d\tau = \lambda, \tag{17.9}$$

ce qui est conforme à la proposition formulée plus haut.

*) Voir, par exemple, le cours de S. Bernstein cité au t. I, p. 511.

2. Si dans un même état ψ la valeur moyenne de la grandeur $\hat{F}$ est égale à $\overline{F}$ et la valeur moyenne de la grandeur $\hat{G}$ est égale à $\overline{G}$, alors la valeur moyenne de la somme $\overline{F+G}$ est égale à la somme de moyennes, c'est-à-dire à $\overline{F}+\overline{G}$. Par définition de la valeur moyenne (17.3) on a

$$\overline{F+G}=\int\psi^*(\hat{F}+\hat{G})\psi\,d\tau=\int\psi^*\hat{F}\psi\,d\tau+\int\psi^*\hat{G}\psi\,d\tau=\lambda+\mu,$$

c'est-à-dire

$$\overline{F+G}=\overline{F}+\overline{G}, \tag{17.10}$$

ce qu'il fallait démontrer.

Tirons la conclusion de ce qui a été dit précédemment. A la différence de la mécanique classique où on peut toujours décrire le mouvement complètement en fixant simultanément les valeurs déterminées de toutes les grandeurs mécaniques : coordonnées, impulsions (vitesses), moments cinétiques, énergie, en mécanique quantique ces grandeurs mécaniques n'ont pas en général de valeurs déterminées. Cependant si l'on connaît la fonction d'onde décrivant l'état à un moment déterminé du temps, alors en utilisant la formule (17.7) *on peut toujours indiquer les valeurs moyennes de toutes les grandeurs mécaniques. Il en résulte qu'en mécanique quantique on peut décrire complètement le mouvement, mais seulement de façon statistique.* Cela correspond pleinement à ce que par essence la mécanique quantique est une théorie statistique.

Notons que de la formule (17.7) il découle automatiquement la conséquence déjà mentionnée (§ 15) : *si la fonction ψ décrit un état quelconque, la fonction $c\psi$, où c est nombre constant, décrit le même état.* En effet, pour le calcul des valeurs moyennes dans ce cas il faut utiliser évidemment la formule dans laquelle la fonction ψ n'est pas normée à l'unité [cf. avec la formule (17.1)]

$$\overline{F}=\frac{\int\psi^*\hat{F}\psi\,d\tau}{\int\psi^*\psi\,d\tau}\equiv\frac{\int(c\psi)^*\hat{F}(c\psi)\,d\tau}{\int(c\psi)^*(c\psi)\,d\tau}, \tag{17.11}$$

ce qu'il fallait démontrer.

Montrons maintenant que le postulat sur les valeurs moyennes formulé plus haut permet de dégager un procédé de calcul des *probabilités* des valeurs déterminées des grandeurs mécaniques.

Supposons donc que les fonctions propres et les valeurs propres de l'opérateur $\hat{F}$ d'une certaine variable dynamique sont respectivement $\psi_1, \psi_2, \ldots$ et $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$, et admettons également que l'opérateur possède un spectre discret de valeurs propres. Si le système se trouve dans l'état caractérisé par la fonction ψ qui n'est pas une fonction propre de l'opéra-

teur $\hat{F}$, alors, comme il a été expliqué plus haut (voir p. 50), la mesure de la grandeur F doit donner des nombres différents qui appartiennent, toutefois, à la série des valeurs propres $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$ de l'opérateur $\hat{F}$. La valeur moyenne de F dans l'état ψ est égale à

$$\bar{F}=\int \psi^* \hat{F} \psi \, d\tau \tag{17.12}$$

à condition que ψ soit normée à l'unité.

Développons maintenant la fonction ψ suivant les fonctions propres $\psi_1, \psi_2, \ldots$ de l'opérateur $\hat{F}$, c'est-à-dire posons que $\hat{F}\psi_k=\lambda_k\psi_k$, et admettons que toutes les fonctions $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_k \ldots$ soient normées. Alors ψ sera une somme

$$\psi=c_1\psi_1+c_2\psi_2+\ldots+c_n\psi_n+\ldots\equiv\sum_k c_k\psi_k. \tag{17.13}$$

Respectivement on aura pour ψ^*

$$\psi^*=\sum_k c_k^*\psi_k^*.$$

Portant ces développements dans (17.12) on obtient

$$\bar{F}=\int(c_1^*\psi_1^*+c_2^*\psi_2^*+\ldots)\hat{F}(c_1\psi_1+c_2\psi_2+\ldots)\,d\tau=$$

$$=c_1^*c_1\lambda_1\int\psi_1^*\psi_1\,d\tau+c_1^*c_2\lambda_1\lambda_2\int\psi_1^*\psi_2\,d\tau+\ldots+c_k^*c_l\int\psi_k^*\psi_l\,d\tau+\ldots \tag{17.14}$$

En vertu des conditions d'orthogonalité et de normalisation les intégrales sont égales à

$$\int\psi_k^*\psi_l\,d\tau=\begin{cases}1, & k=l,\\ 0, & k\neq l\end{cases} \tag{17.15}$$

et la formule (17.14) donne

$$\bar{F}=|c_1|^2\lambda_1+|c_2|^2\lambda_2+\ldots+|c_k|^2\lambda_k+\ldots \tag{17.16}$$

Utilisons maintenant la condition de normalisation de la fonction ψ :

$$1=\int\psi^*\psi\,d\tau=\int(c_1^*\psi_1^*+c_2^*\psi_2^*+\ldots+c_k^*\psi_k^*+\ldots)\times$$

$$\times(c_1\psi_1+c_2\psi_2+\ldots+c_l\psi_l+\ldots)\,d\tau=$$

$$=\sum_{k,\,l}c_k^*c_l\int\psi_k^*\psi_l\,d\tau=|c_1|^2+|c_2|^2+\ldots+|c_k|^2+\ldots \tag{17.17}$$

Rapprochant (17.16) et (17.17) on voit qu'on peut les récrire sous la forme

$$\bar{F}=\lambda_1w_1+\lambda_2w_2+\ldots+\lambda_kw_k+\ldots$$

$$1=w_1+w_2+\ldots+w_k,$$

où $w_1=|c_1|^2$, $w_2=|c_2|^2$, etc.

Cela montre que les carrés des modules des coefficients du développement en série de la fonction d'onde suivant les fonctions propres de l'opérateur $\hat{F}$ jouent le rôle des probabilités d'obtenir par mesure de la grandeur mécanique les nombres $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_l, \ldots$ constituant les valeurs propres de l'opérateur.

§ 18. Exemples de calcul des valeurs moyennes

En qualité d'exemple calculons les valeurs moyennes $\bar{x}$ et $\bar{p}$ ainsi que $\overline{x^2}$ et $\overline{p^2}$ pour un oscillateur harmonique linéaire en état normal. La fonction d'onde normée de cet état est connue (voir t. I, § 159) :

$$\psi_0 = \sqrt{\frac{\alpha^{1/2}}{\pi^{1/2}}} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}},$$

où *)

$$\alpha = \frac{m\omega_0}{\hbar}.$$

On a

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0 x \psi_0 \, dx = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int x e^{-\alpha x^2} \, dx = 0$$

(toutes les intégrales de la forme $\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n+1} e^{-\alpha x^2} \, dx$ sont nulles par suite de l'imparité de la fonction sous le signe d'intégration). Ensuite

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0 \hat{p} \psi_0 \, dx = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \right) dx = -\frac{\hbar}{i} \sqrt{\frac{\alpha^{3/2}}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\alpha x^2} \, dx = 0.$$

Tout comme en mécanique classique $\bar{x}$ et $\bar{p}$ sont dans ce cas nuls, à quoi il fallait s'attendre étant donné la symétrie de la fonction $\psi(x)$ par rapport à x.

Calculons maintenant $\overline{x^2}$ et $\overline{p^2}$. Dans ce calcul ainsi que dans la résolution des problèmes de ce paragraphe on est obligé de faire intervenir des intégrales définies de la forme

$$I_{2k} = \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2k} e^{-\alpha x^2} \, dx. \tag{18.1}$$

Dans l'Annexe I à la fin du livre ces intégrales ont été calculées de façon élémentaire en partant de l'intégrale

$$I_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} \, dx = \sqrt{\frac{\pi}{2}}.$$

*) Voir t. I, formule (158.3).

Elles sont égales à

$$I_{2k}=\frac{1\cdot 3\cdot 5\cdot \ldots \cdot (2k-1)}{2^k}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2k+1}}}, \tag{18.2}$$

de sorte que

$$I_2=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}, \quad I_4=\frac{1\cdot 3}{4}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^5}}, \quad \text{etc.} \tag{18.3}$$

Utilisant ces résultats on trouve

$$\overline{x^2}=\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2}\,dx=\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}I_2=\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\cdot\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}=\frac{1}{2\alpha}=\frac{1}{2}\frac{\hbar}{m\omega_0}=$$

$$=\frac{1/2\,\hbar\omega_0}{m\omega_0^2}=\frac{E_0}{f} \tag{18.4}$$

(où f est une constante de la force quasi élastique); ce résultat coïncide avec celui obtenu dans le t. I, § 159 au moyen d'une méthode non rigoureuse.

Ensuite

$$\overline{p^2}=\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}\left(-\hbar^2\frac{d^2}{dx^2}\right)e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}\,dx=$$

$$=\hbar^2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\left(\alpha\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2}\,dx-\alpha^2\int\limits_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2}\,dx\right)=$$

$$=\hbar^2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}(\alpha I_0-\alpha^2 I_2)=\frac{1}{2}\hbar^2\alpha=\frac{1}{2}m\hbar\omega_0=mE_0,$$

c'est-à-dire de nouveau un résultat déjà trouvé au § 159.

Calculons ensuite les valeurs moyennes de l'énergie cinétique et potentielle :

$$T_0=\frac{\overline{p^2}}{2m}=\frac{E_0 m}{2m}=\frac{1}{2}E_0,$$

$$U_0=\frac{1}{2}f\overline{x^2}=\frac{1}{2}f\frac{E_0}{f}=\frac{1}{2}E_0,$$

autrement dit l'énergie potentielle moyenne est égale à l'énergie cinétique moyenne, comme en mécanique classique. Enfin,

$$E_0=T_0+U_0=E_0,$$

comme il fallait s'y attendre, puisque l'état nul est un état d'énergie déterminée.

Exercices. 1. Utilisant les fonctions propres de l'oscillateur harmonique linéaire dans différents états quantiques (t. I, § 159) et compte tenu du facteur normalisant $N_n^2=\frac{1}{2^n n!}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}$ calculer $\overline{x^2}$ et $\overline{p^2}$ pour $n=1$ et $n=2$.

2. Démontrer que dans les deux cas de l'exercice 1

$$\bar{U}=\bar{T}.$$

3. Démontrer que

$$\bar{E}_1=\bar{U}_1+\bar{T}_1=\frac{3}{2}\hbar\omega=E_1,$$

$$\bar{E}_2=\bar{U}_2+\bar{T}_2=\frac{5}{2}\hbar\omega=E_2.$$

4. Vérifier si dans les cas examinés on a les relations

$$\overline{x^2}=(\bar{x})^2, \quad \overline{x^4}=(\overline{x^2})^2.$$

§ 19. Relations de commutation

On a vu plus haut que d'après l'un des principaux postulats de la mécanique quantique on ne peut attribuer une valeur déterminée à une grandeur mécanique que dans le cas où cette valeur est une valeur propre de la fonction ψ décrivant l'état dans lequel se trouve le système.

Examinons maintenant le problème des conditions *pour lesquelles deux ou plusieurs grandeurs mécaniques peuvent posséder simultanément des valeurs déterminées.* Deux grandeurs mécaniques F et G ont des valeurs déterminées indépendantes l'une de l'autre au cas où elles se trouvent dans des états décrits par des fonctions propres des opérateurs respectifs $\hat{F}$ et $\hat{G}$. Il est évident que ces grandeurs auront simultanément des valeurs déterminées si l'état est décrit par la fonction ψ qui est la fonction propre des deux opérateurs, c'est-à-dire la fonction propre commune.

La réciproque est également vraie et par suite deux ou plusieurs variables dynamiques peuvent en général posséder simultanément des valeurs déterminées si et seulement si les opérateurs associés à ces variables dynamiques ont des fonctions propres communes.

En qualité d'exemple examinons les composantes de la quantité de mouvement suivant les axes cartésiens. Leurs opérateurs

$$\hat{p}_x=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}. \tag{19.1}$$

Les fonctions propres de ces opérateurs satisfont aux équations

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial x}=p_x\psi, \quad \frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial y}=p_y\psi, \quad \frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial z}=p_z\psi, \tag{19.2}$$

où p_x, p_y, p_z sont des valeurs propres des opérateurs (19.1).

Il est facile de voir que la fonction

$$\psi=e^{\frac{i}{\hbar}(xp_x+yp_y+zp_z)} \tag{19.3}$$

satisfait à ces trois équations, c'est-à-dire est la fonction propre commune des opérateurs $\hat{p}_x$, $\hat{p}_y$, $\hat{p}_z$. Cela montre que la projection de la quantité de mouvement sur les trois axes de coordonnées peut acquérir simultanément des valeurs déterminées.

Il existe un critère permettant de juger si des opérateurs donnés ont des fonctions propres communes ou non. Il s'avère que *si les opérateurs ont des fonctions propres communes, ils peuvent alors commuter.* Démontrons-le.

Soit ψ la fonction propre commune des opérateurs $\hat{F}$ et $\hat{G}$, c'est-à-dire soient

$$\hat{F}\psi=\lambda\psi, \qquad \hat{G}\psi=\mu\psi.$$

On a

$$\hat{F}\hat{G}\psi=\hat{F}(\hat{G}\psi)=\mu\hat{F}\psi=\mu\lambda\psi,$$

$$\hat{G}\hat{F}\psi=\hat{G}(\hat{F}\psi)=\lambda\hat{G}\psi=\lambda\mu\psi.$$

Il s'ensuit que

$$\hat{F}\hat{G}\psi=\hat{G}\hat{F}\psi,$$

ou sous forme symbolique

$$\hat{F}\hat{G}=\hat{G}\hat{F}. \tag{19.4}$$

Le théorème réciproque est également vrai : *si les opérateurs commutent, ils possèdent des fonctions propres communes.* Montrons-le pour le cas où à chaque valeur propre est associée une seule fonction propre (la dégénérescence est levée).

Soient ψ et λ respectivement la fonction propre et la valeur propre de l'opérateur $\hat{F}$, de sorte que

$$\hat{F}\psi=\lambda\psi,$$

et posons en outre que l'opérateur $\hat{F}$ commute avec l'opérateur $\hat{G}$:

$$\hat{F}\hat{G}=\hat{G}\hat{F}. \tag{19.4}$$

De la condition (19.4) il vient

$$\hat{F}\hat{G}\psi=\hat{G}\hat{F}\psi=\hat{G}(\hat{F}\psi)=\lambda\hat{G}\psi.$$

En rapprochant le début et la fin de cette chaîne d'égalités on voit que

$$\hat{F}(\hat{G}\psi)=\lambda(\hat{G}\psi).$$

Cela signifie que $\hat{G}\psi$ est la fonction propre de l'opérateur $\hat{F}$ appartenant à la valeur propre λ; mais par hypothèse ψ est également une fonction propre de $\hat{F}$ appartenant à la même valeur propre, c'est-à-dire si la dégénérescence est levée, les fonctions ψ et $\hat{G}\psi$ décrivent un même état. Cela ne peut se produire qu'au cas (voir § 13) où $\hat{G}\psi$ ne diffère de ψ que d'un facteur constant, par exemple

$$\hat{G}\psi=\mu\psi,$$

mais cela montre justement que ψ est la fonction propre également de l'opérateur $\hat{G}$, c'est-à-dire que les opérateurs $\hat{F}$ et $\hat{G}$ ont une fonction propre commune.

On a vu que les variables dynamiques p_x, p_y, p_z possèdent une fonction

propre commune. D'après ce qui a été dit les opérateurs qui leur sont associés doivent commuter. En effet,

$$\hat{p}_x\hat{p}_y\psi = -\hbar^2\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial y},$$

$$\hat{p}_y\hat{p}_x\psi = -\hbar^2\frac{\partial^2\psi}{\partial y\,\partial x},$$

d'où il découle que

$$\hat{p}_x\hat{p}_y - \hat{p}_y\hat{p}_x = 0; \tag{19.5}$$

et de façon analogue

$$\begin{aligned}\hat{p}_y\hat{p}_z - \hat{p}_z\hat{p}_y &= 0,\\ \hat{p}_z\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{p}_z &= 0.\end{aligned} \tag{19.6}$$

Il est aisé de se convaincre que la coordonnée et la composante de l'impulsion correspondant à l'autre coordonnée commutent également. Par exemple,

$$\hat{x}\hat{p}_y\psi = \frac{\hbar}{i}x\frac{\partial\psi}{\partial y},$$

$$\hat{p}_y\hat{x}\psi = \frac{\hbar}{i}x\frac{\partial\psi}{\partial y},$$

c'est-à-dire

$$\hat{x}\hat{p}_y - \hat{p}_y\hat{x} = 0, \tag{19.7}$$

etc. Mais la coordonnée et la composante de l'impulsion *associée* ne commutent pas. En effet,

$$\hat{x}\hat{p}_x\psi = \hat{x}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) = \frac{\hbar}{i}x\frac{\partial\psi}{\partial x},$$

$$\hat{p}_x\hat{x}\psi = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}(x\psi) = \frac{\hbar}{i}\psi + \frac{\hbar}{i}x\frac{\partial\psi}{\partial x},$$

c'est-à-dire

$$(\hat{p}_x\hat{x} - \hat{x}\hat{p}_x)\psi = \frac{\hbar}{i}\psi,$$

soit

$$\hat{p}_x\hat{x} - \hat{x}\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}. \tag{19.8}$$

Par analogie il vient

$$\begin{aligned}\hat{p}_y\hat{y} - \hat{y}\hat{p}_y &= \frac{\hbar}{i},\\ \hat{p}_z\hat{z} - \hat{z}\hat{p}_z &= \frac{\hbar}{i}.\end{aligned} \tag{19.9}$$

Mais les variables dynamiques représentées par des opérateurs non commutatifs ne peuvent pas, en général, posséder simultanément des valeurs déterminées. On aboutit ainsi à la conclusion que les coordonnées et les composantes associées de la quantité de mouvement ne peuvent posséder simultanément des valeurs déterminées; ou bien l'une d'entre elles a une

valeur déterminée et dans ce cas l'autre sera indéterminée ou bien elles sont toutes les deux dans une certaine mesure indéterminées.

Remarquons enfin que par exception il peut se présenter que pour des opérateurs non commutatifs les variables dynamiques correspondantes aient des valeurs déterminées. On verra plus bas que les composantes du moment cinétique ne commutent pas. Il existe toutefois un état pour lequel les trois composantes ont des valeurs déterminées : c'est l'état pour lequel le moment cinétique est nul. Dans ce cas les trois composantes du moment cinétique ont évidemment des valeurs déterminées, à savoir elles sont nulles.

§ 20. Relations d'incertitude

On a vu précédemment que la condition de l'existence simultanée des valeurs précises des variables dynamiques est la commutativité des opérateurs correspondant à ces variables. Au contraire, les variables dynamiques, associées aux opérateurs non commutatifs, ne peuvent avoir pour un même état des valeurs déterminées. Cela signifie que si l'on mesure expérimentalement ces variables dynamiques, on ne pourra pas obtenir simultanément pour ces variables des valeurs déterminées, c'est-à-dire absolument précises. Dans le meilleur des cas on obtiendra pour ces grandeurs des valeurs avec une certaine imprécision.

Dans le premier tome cette question a été discutée sur la base des considérations physiques et on a montré que ces imprécisions ou plus exactement des incertitudes sont dues non pas à l'imperfection de mesures effectuées mais à la nature même de la matière. L'exposé présenté ici de l'appareil formel de la mécanique quantique conduit de son côté inéluctablement à ces incertitudes et au cas le plus favorable à leur mesure.

Au nombre des variables dynamiques dont les opérateurs ne commutent pas appartiennent les coordonnées et les impulsions associées, par exemple x et p_x. Essayons de déterminer l'imprécision inéluctable des mesures simultanées de ces grandeurs.

Pour répondre à cette question on doit auparavant convenir du mode d'appréciation de l'imprécision de ces mesures. Supposons qu'on ait effectué un nombre suffisamment grand de mesures d'une grandeur quelconque a et obtenu une série de nombres $a_1, a_2, a_3, \ldots$, dont la moyenne est $\bar{a}$. Les écarts des mesures séparées de la moyenne seront

$$a_1-\bar{a}, \quad a_2-\bar{a}, \quad \ldots, \quad a_k-\bar{a}, \ldots$$

Mais comme on l'a vu au t. I, § 109 la moyenne de ces écarts est égale à zéro et c'est pourquoi on utilise les carrés des écarts moyens $\overline{\varepsilon_k^2}=\overline{(a_k-\bar{a})^2}$, la mesure de dispersion des valeurs numériques étant l'écart quadratique moyen

$$\sigma=\sqrt{\overline{\varepsilon_k^2}}.$$

Il est aisé de voir ensuite qu'on aboutit à la relation suivante

$$\overline{\varepsilon_k^2}=\overline{(a_k-\bar{a})^2}=\overline{a_k^2}-2\bar{a}_k\bar{a}+(\bar{a})^2=\overline{a_k^2}-(\bar{a})^2. \tag{20.1}$$

On doit maintenant déterminer l'ordre d'imprécision des mesures de la coordonnée et de la composante de l'impulsion associée, par exemple de x et de p_x. D'après (20.1) on a

$$\overline{(\Delta x)^2}=\overline{x^2}-(\bar{x})^2, \quad \overline{(\Delta p)^2}=\overline{p_x^2}-(\bar{p}_x)^2.$$

Sans restreindre le caractère général de la déduction on peut admettre que les moyennes $\bar{x}$ et $\bar{p}_x$ sont nulles. En effet, il suffit pour cela de choisir un système de coordonnées approprié. Si l'origine se trouve au point de coordonnée $\bar{x}$, alors $\bar{x}=0$; puis si ce référentiel se meut à la vitesse p_x/m, alors $\bar{p}_x=0$. Ainsi dans le référentiel choisi

$$\overline{(\Delta x)^2}=\overline{x^2}, \quad \overline{(\Delta p_x)^2}=\overline{p_x^2}. \tag{20.2}$$

D'après la formule établie au § 17 pour les moyennes quantiques on a

$$\overline{x^2}=\int \psi^* x^2 \psi \, dx,$$

$$\overline{p_x^2}=\int \psi^* \hat{p}_x^2 \psi \, dx=-\hbar^2 \int \psi^* \frac{d^2\psi}{dx^2} dx. \tag{20.3}$$

Prenons maintenant l'inégalité manifeste

$$\int \left| \alpha x \psi+\beta \frac{d\psi}{dx} \right|^2 dx \geqslant 0, \tag{20.4}$$

où α et β sont des variables auxiliaires réelles quelconques. Calculons les expressions sous le signe d'intégration sachant qu'il faut rechercher le carré du *module*

$$\left| \alpha x \psi+\beta \frac{d\psi}{dx} \right|^2 = \left(\alpha x \psi+\beta \frac{d\psi}{dx}\right)\left(\alpha x \psi^*+\beta \frac{d\psi^*}{dx}\right)=$$

$$=\alpha^2 x^2 \psi^* \psi+\alpha\beta x\left(\psi^* \frac{d\psi}{dx}+\psi \frac{d\psi^*}{dx}\right)+\beta^2 \frac{d\psi^*}{dx}\frac{d\psi}{dx}=$$

$$=\alpha^2 x^2 \psi^* \psi+\alpha\beta x \frac{d}{dx}(\psi^* \psi)+\beta^2 \frac{d\psi^*}{dx}\frac{d\psi}{dx}.$$

Introduisons les notations

$$A=\int x^2 \psi^* \psi \, dx, \quad B=-\int x \frac{d}{dx}(\psi^* \psi) \, dx,$$

$$C=\int \frac{d\psi^*}{dx}\frac{d\psi}{dx} dx. \tag{20.5}$$

L'inégalité (20.4) prend maintenant la forme

$$A\alpha^2-B\alpha\beta+C\beta^2 \geqslant 0, \quad \text{où} \quad A>0. \tag{20.6}$$

On doit donc avoir

$$B^2-4AC\leqslant 0 \tag{20.7}$$

soit

$$4AC\geqslant B^2. \tag{20.8}$$

Explicitons maintenant les valeurs des coefficients A, B et C. La première formule de (20.5) montre que

$$A=\overline{x^2}. \tag{20.9}$$

Considérant que ψ est normée à l'unité et intégrant par parties on trouve pour B :

$$B=-\int x\frac{d}{dx}(\psi^*\psi)\,dx=-(x\psi^*\psi)\Big|_{-\infty}^{+\infty}+\int\psi^*\psi\,dx=\int\psi^*\psi\,dx=1.$$

La double substitution de $-\infty$ à $+\infty$ donne zéro puisque ψ en tant que fonction de carré intégrable décroît plus rapidement que x ne croît.

Enfin l'intégration par parties donne pour C :

$$C=\int\frac{d\psi^*}{dx}\frac{d\psi}{dx}\,dx=\left(\psi^*\frac{d\psi}{dx}\right)\Big|_{-\infty}^{+\infty}-\int\psi^*\frac{d^2\psi}{dx^2}dx=-\int\psi^*\frac{d^2\psi}{dx^2}\,dx.$$

Mais compte tenu de (20.3) il vient

$$C=\frac{1}{\hbar^2}\overline{p_x^2}$$

et d'après (20.2)

$$\overline{(\Delta p_x)^2}=\overline{p_x^2}=\hbar^2C.$$

En vertu de (20.2) et de (20.9) on a

$$\overline{(\Delta x)^2}=\overline{x^2}=A.$$

En faisant le produit on obtient

$$\overline{(\Delta x)^2}\,\overline{(\Delta p_x)^2}=\hbar^2AC\equiv\frac{\hbar^2}{4}4AC.$$

Mais par suite de (20.8) $4AC\geqslant B^2$; donc

$$\overline{(\Delta x)^2}\,\overline{(\Delta p_x)^2}\geqslant\frac{\hbar^2}{4}B^2,$$

ou puisque $B=1$

$$\overline{(\Delta x)^2}\,\overline{(\Delta p_x)^2}\geqslant\frac{\hbar^2}{4}.$$

Et enfin puisqu'on a décidé de caractériser l'imprécision par la racine carrée positive du carré moyen de l'écart,

$$\sqrt{\overline{(\Delta x)^2}}\,\sqrt{\overline{(\Delta p_x)^2}}\geqslant\frac{\hbar}{2}. \tag{20.10}$$

Par analogie pour les deux autres axes de coordonnées

$$\sqrt{\overline{(\Delta y)^2}}\sqrt{\overline{(\Delta p_y)^2}} \geqslant \frac{\hbar}{2}, \tag{20.11}$$

$$\sqrt{\overline{(\Delta z)^2}}\sqrt{\overline{(\Delta p_z)^2}} \geqslant \frac{\hbar}{2}. \tag{20.12}$$

Les inégalités (20.10) à (20.12) ont été établies par Heisenberg. Elles indiquent la limite supérieure de la précision qui peut être atteinte au cours des mesures simultanées des coordonnées et des impulsions; le produit des imprécisions ne peut être inférieur à $\hbar/2$. Il est évident que le contenu physique des inégalités de Heisenberg coïncide avec celui des relations d'incertitudes analysées dans le t. I aux §§ 139 et 140.

§ 21. Equation de Schrödinger

Jusque-là tous nos raisonnements se rapportaient à un seul moment de temps. Il nous faut maintenant trouver la loi décrivant l'évolution du système dans le temps. Pour cela rappelons avant tout que la description statistique du système, comme on l'a vu au paragraphe précédent, est réalisée au moyen de la fonction d'onde $\psi(x, y, z)$ et aux variables dynamiques de la mécanique classique sont opposés des opérateurs linéaires auto-adjoints. La relation entre l'état du système et les variables dynamiques s'établit au moyen de l'équation de Schrödinger. Cette dernière constitue une généralisation de la relation de la mécanique classique liant entre elles la fonction des coordonnées et des impulsions, l'hamiltonien et l'énergie totale E. L'hamiltonien du système, à la condition que l'énergie potentielle soit indépendante du temps, est la somme de l'énergie cinétique exprimée comme une fonction des impulsions, et de l'énergie potentielle, fonction des coordonnées. On suppose dans ce cas qu'en qualité de référentiel on choisit le système de coordonnées cartésiennes.

L'hamiltonien classique d'une particule s'exprime en fonction des variables dynamiques à l'aide de la relation bien connue

$$H=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+U(x, y, z). \tag{21.1}$$

En l'absence de forces dépendant du temps cette somme est égale à l'énergie totale et constante E du système, de sorte que la relation entre l'hamiltonien et l'énergie est

$$H=E,$$

ou sous forme développée

$$\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+U(x, y, z)=E. \tag{21.2}$$

Le passage de la fonction de Hamilton à l'opérateur de Hamilton se réalise au moyen du remplacement des impulsions p_x, p_y, p_z par les opérateurs

$$p_x \to \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y \to \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z \to \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z} \tag{21.3}$$

et du remplacement de l'énergie potentielle $U(x, y, z)$ par l'opérateur produit. On obtient ainsi l'opérateur de Hamilton

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+\hat{U}(x, y, z) \tag{21.4}$$

ou en abrégé utilisant le laplacien :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+\hat{U},$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

En appliquant cet opérateur à la fonction d'onde de coordonnées on obtient en qualité d'équation généralisée de l'énergie (21.2) l'équation de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi+U\psi = E\psi, \tag{21.5}$$

ou sous forme développée

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+U\psi = E\psi. \tag{21.6}$$

Le passage à la fonction complexe conjuguée ψ^* ne modifie pas l'équation de Schrödinger car l'unité imaginaire n'entre pas dans cette équation. Il s'ensuit que la fonction complexe conjuguée ψ^* est régie par la même équation (21.6)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi^*}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi^*}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi^*}{\partial y^2}\right)+U\psi^* = E\psi^*. \tag{21.6'}$$

On a déjà indiqué plus haut que l'équation (21.6) permet de trouver la fonction d'onde $\psi(x, y, z)$ décrivant statistiquement l'état du système à un instant donné, ainsi que les valeurs propres de l'énergie.

La variation de l'état du système avec le temps doit être décrite par la fonction dépendant non seulement des coordonnées mais également du temps. Cette fonction sera désignée par la lettre Ψ :

$$\psi(x, y, z) \to \Psi(x, y, z, t). \tag{21.7}$$

L'équation différentielle aux dérivées partielles à laquelle obéit cette fonction constitue la loi dynamique fondamentale de la mécanique quantique. Cette équation s'obtient par généralisation de l'équation de Schrödinger (21.6). A cette fin notons avant tout qu'aux opérateurs coordonnées

$$\hat{x} = x, \quad \hat{y} = y, \quad \hat{z} = z$$

on oppose les opérateurs des composantes de l'impulsion associées p_x, p_y, p_z, c'est-à-dire des grandeurs canoniques conjuguées, suivant les formules

$$\hat{p}_x=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}.$$

Notons maintenant qu'en mécanique classique le temps t peut être considéré de façon formelle comme la $(f+1)$-ième coordonnée généralisée et l'énergie E affectée du signe moins comme la variable canonique qui lui est conjuguée*). Il en découle qu'en examinant l'évolution des états en fonction du temps il faut associer à l'énergie l'opérateur

$$E \to -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t} \equiv i\hbar\frac{\partial}{\partial t}, \tag{21.8}$$

de manière que la modification de l'état du système dans le temps trouve son expression dans le remplacement du terme $E\psi$ dans l'équation (21.6) par le terme

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \equiv -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}. \tag{21.9}$$

Il est intéressant de noter qu'une symétrie semblable entre les coordonnées spatiales et la coordonnée temporelle trouve également sa justification dans la théorie de la relativité et cela quoique l'équation de Schrödinger ne soit pas une équation relativiste, les références à la théorie de la relativité n'étant donc pas justifiées ici.

Considérant les modifications mentionnées imposées à l'équation de Schrödinger (21.6) pour tenir compte de la dépendance manifeste des états envers le temps on aboutit à la loi dynamique fondamentale suivante de la mécanique quantique :

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}\psi\equiv-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right)+U\Psi, \tag{21.10}$$

où

$$\Psi\equiv\Psi(x, y, z, t). \tag{21.11}$$

L'équation de la fonction complexe conjuguée Ψ^* s'obtient à partir de (21.10) en changeant le signe dans le premier membre :

$$-i\hbar\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\Psi^*}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi^*}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi^*}{\partial z^2}\right)+U\Psi^*. \tag{21.12}$$

L'équation (21.10) comme (21.6) fut également établie par Schrödinger. On l'appelle équation temporelle ou généralisée de Schrödinger, tandis que l'équation (21.6) est dite *équation stationnaire de Schrödinger*.

Montrons maintenant que l'équation généralisée de Schrödinger peut conduire en qualité de cas particulier à l'équation stationnaire de Schrödinger pour des fonctions propres de l'opérateur énergie. Si l'énergie po-

*) G. Goldstein, *La mécanique classique*, M., 1957 (en russe) (voir aussi plus bas § 22).

tentielle ne dépend pas du temps, alors l'énergie E se conserve et la solution de l'équation (21.10) peut être trouvée par la méthode de séparation des variables. Précisément, cherchons la solution particulière de (21.10) sous forme de produit

$$\Psi(x, y, z, t)=A(t)\psi(x, y, z). \tag{21.13}$$

Portant cette fonction dans l'équation généralisée de Schrödinger on trouve

$$i\hbar \frac{dA(t)}{dt}\psi(x, y, z)=A(t)\hat{H}\psi(x, y, z),$$

soit

$$\frac{i\hbar \dfrac{dA}{dt}}{A}=\frac{\hat{H}\psi}{\psi}. \tag{21.14}$$

Le premier membre ne dépend que du temps et le second, des coordonnées, l'égalité n'est donc possible qu'au cas où les deux expressions sont égales à une certaine constante qu'on désignera par E :

$$\frac{i\hbar \dfrac{dA}{dt}}{A}=\frac{\hat{H}\psi}{\psi}=\text{const}\equiv E. \tag{21.14'}$$

Il en découle deux équations indépendantes :

$$\hat{H}\psi(x, y, z)=E\psi(x, y, z) \tag{21.15}$$

et

$$i\hbar \frac{dA(t)}{dt}=EA(t). \tag{21.16}$$

La première équation n'est autre chose que l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien, c'est-à-dire l'équation stationnaire de Schrödinger et par suite la constante de séparation des variables E a le sens de l'énergie. En résolvant cette équation on trouve le spectre énergétique du système, autrement dit les valeurs possibles de l'énergie. En les portant ensuite dans l'équation (21.16) on trouve ses solutions possibles dont la forme est

$$A(t)=e^{-\frac{i}{\hbar}Et}. \tag{21.17}$$

Ainsi donc, si l'énergie potentielle ne dépend pas du temps, l'équation stationnaire de Schrödinger (21.15) est effectivement un cas particulier de l'équation généralisée de Schrödinger (21.10). En outre cette dernière possède le système suivant de solutions particulières :

$$\Psi(x, y, z, t)=e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\psi(x, y, z) \tag{21.18}$$

qui sont des fonctions propres de l'hamiltonien $\hat{H}$. Ces états du système sont dits *stationnaires*. On examinera en plus de détails les états stationnaires au § 24 où sera également éclairci le contenu de cette appellation.

Du point de vue mathématique l'équation généralisée de Schrödinger est une équation différentielle aux dérivées partielles du premier ordre par rapport au temps et du second par rapport aux coordonnées. A cet égard elle rappelle les équations de la conductibilité thermique et de la diffusion. Mais comme dans le coefficient de la dérivée partielle par rapport au temps figure une unité imaginaire l'équation (21.10) appartient en fait par ses propriétés aux équations d'onde et possède, comme on vient de le voir, des solutions périodiques par rapport au temps de la forme (21.18).

Les solutions de l'équation généralisée de Schrödinger comme de celle aux dérivées partielles doivent satisfaire aux conditions initiales et aux limites. Le fait que c'est une équation du premier ordre par rapport au temps acquiert un rôle de principe important. Et, notamment, il s'ensuit qu'il suffit de soumettre la solution à une seule condition initiale pour $t=t_0$ pour que la fonction d'onde $\Psi(x, t)$ soit pour tout moment ultérieur complètement déterminée au cas où le système dans l'intervalle de temps entre t_0 et t ne subit pas de perturbations de l'extérieur. Comme la fonction Ψ décrit complètement l'état du système, cela signifie qu'il suffit de déterminer l'état initial du système pour que tous les états ultérieurs soient définis. C'est justement en quoi consiste l'énoncé quantitatif du principe de causalité pour les systèmes quantiques.

Il nous faut maintenant vérifier si les solutions de l'équation généralisée de Schrödinger possèdent les propriétés nécessaires à la conservation de l'interprétation statistique antérieure de la fonction Ψ : $\Psi^*\Psi\, d\tau$ est-elle bien la probabilité de trouver la particule dans le volume élémentaire $d\tau$? La vérification consiste en ceci : si $\Psi^*\Psi\, d\tau$ est la probabilité, elle peut être normée à l'unité, c'est-à-dire qu'on peut exiger que soit remplie la condition

$$\int \Psi^*\Psi\, d\tau = 1, \tag{21.19}$$

où l'intégration s'étend à tout l'espace. La signification de la condition (21.19) est que la probabilité de trouver la particule quelque part dans l'espace est une certitude. Mais dans ce cas la condition de normalisation une fois fixée pour un certain moment $t=0$ doit se conserver pour les instants ultérieurs, c'est-à-dire que dans l'intégrale du premier membre de (21.16) ne doit pas figurer le temps.

Montrons qu'il en est ainsi dans le cas le plus général, c'est-à-dire que

$$\frac{d}{dt}\int \Psi^*\Psi\, d\tau = 0.$$

Procédons à la dérivation sous le signe d'intégration

$$\frac{d}{dt}\int \Psi^*\Psi\, d\tau = \int\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t}+\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}\right) d\tau. \tag{21.20}$$

Puisque Ψ et Ψ^* doivent satisfaire à l'équation généralisée de Schrödinger, on a [cf. la formule (21.8)]

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}\Psi, \quad \frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}=\hat{H}\Psi^*.$$

Tirant de là les dérivées partielles $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$ et $\frac{\partial \Psi^*}{\partial t}$ portons-les dans le second membre de (21.20); on trouve

$$\int\left(\Psi^*\frac{\partial \Psi}{\partial t}+\Psi\frac{\partial \Psi^*}{\partial t}\right)d\tau=\frac{i}{\hbar}\int\{\Psi(\hat{H}\Psi)^*-\Psi^*(\hat{H}\Psi)\}\,d\tau. \qquad (21.21)$$

Or par suite de l'hermiticité de l'opérateur $\hat{H}$

$$\int\Psi(\hat{H}\Psi)^*\,d\tau=\int\Psi^*(\hat{H}\Psi)\,d\tau,$$

donc le second membre de (21.21) est nul et

$$\frac{d}{dt}\int\Psi^*\Psi\,d\tau=0. \qquad (21.22)$$

On voit en effet que dans l'intégrale de normalisation le temps ne figure pas et que par suite la probabilité est conservée, comme il fallait s'y attendre sur la base des considérations physiques. On examinera en plus de détail les problèmes correspondants au § 23.

§ 22. Passage limite à la mécanique classique

Montrons maintenant que l'équation temporelle de Schrödinger qui est la loi dynamique fondamentale de la mécanique quantique se transforme automatiquement à la limite pour $\hbar\to 0$ en l'équation fondamentale de la mécanique classique. Notons toutefois, auparavant, que la forme de l'équation de la mécanique classique en laquelle se transforme l'équation de Schrödinger ne se rencontre pas dans des cours élémentaires et exige donc des explications complémentaires.

On connaît en général de la mécanique classique que les équations du mouvement de la particule ou d'un système de particules peuvent avoir diverses représentations mathématiques. Ce sont soit les équations de Newton, soit les équations de Lagrange, particulièrement commodes pour la solution des problèmes compliqués en coordonnées généralisées, ou, enfin, les équations canoniques de Hamilton. Toutes ces différentes équations constituent du point de vue mathématique des systèmes d'équations différentielles du second ordre au cas des équations de Newton ou de Lagrange et du premier ordre, mais en nombre deux fois supérieur, au cas des équations canoniques de Hamilton.

La solution de ces équations conduit à des expressions de coordonnées et d'impulsions de particules dépendant du temps. Du point de vue qui nous intéresse dans ce paragraphe il est important de souligner que toutes les formes mentionnées d'équations du mouvement constituent des équations différentielles *ordinaires*.

On démontre, cependant, en mécanique analytique que la solution d'un système d'équations canoniques de Hamilton peut se réduire à celle d'une équation différentielle *aux dérivées partielles*. Cette équation du

second degré aux dérivées partielles du premier ordre est appelée équation de Hamilton-Jacobi. Elle permet de trouver la solution de tout problème de la mécanique classique. Il va de soi que la solution des problèmes mécaniques simples par l'équation aux dérivées partielles paraît un peu lourde, mais, en revanche, elle permet de résoudre de façon élégante les problèmes compliqués de la mécanique céleste pour laquelle elle s'est avérée la plus appropriée.

L'équation dynamique fondamentale de la mécanique quantique, l'équation généralisée de Schrödinger, de par sa structure, la nature et le mode d'établissement se rapproche précisément le plus de l'équation de Hamilton-Jacobi de la mécanique classique. On ne peut s'arrêter ici sur la théorie complexe de l'équation de Hamilton-Jacobi. Ceux des lecteurs qui s'en intéresseront seront renvoyés aux cours de mécanique classique *).

De façon formelle on peut obtenir l'équation de Hamilton-Jacobi en utilisant la règle suivante. Ecrivons l'expression générale de la loi de conservation de l'énergie en utilisant la fonction de Hamilton

$$H(q_1, q_2, \ldots, q_n, p_1, p_2, \ldots, p_n)=E$$

et effectuons le remplacement suivant :

$$p_i \to \frac{\partial S}{\partial q_i}, \quad E=-\frac{\partial S}{\partial t}, \tag{22.1}$$

où S est une certaine fonction des coordonnées et du temps, dite fonction action (elle a la dimension du produit de l'énergie par le temps, c'est-à-dire la dimension de l'action). L'équation différentielle aux dérivées partielles obtenue ainsi pour la fonction S est bien l'équation de Hamilton-Jacobi

$$H\left(q_1, q_2, \ldots, q_n, \frac{\partial S}{\partial q_1}, \frac{\partial S}{\partial q_2}, \ldots, \frac{\partial S}{\partial q_n}\right)=-\frac{\partial S}{\partial t}. \tag{22.2}$$

L'intégrale générale de l'équation aux dérivées partielles de Hamilton-Jacobi doit s'exprimer sous forme d'une fonction arbitraire des variables indépendantes. Toutefois on se limite généralement à rechercher l'intégrale dite complète qui représente l'expression de la fonction S en fonction du temps, des coordonnées et d'un nombre de constantes indépendantes arbitraires α_i correspondant au nombre de coordonnées généralisées :

$$S=S(t, q_1, q_2, \ldots, q_n, \alpha_1, \ldots, \alpha_n). \tag{22.3}$$

Si l'intégrale complète S est trouvée, les coordonnées en fonction du temps se déduiront du système d'équations

$$\beta_1=\frac{\partial S}{\partial \alpha_1}, \quad \beta_2=\frac{\partial S}{\partial \alpha_2}, \quad \ldots, \quad \beta_n=\frac{\partial S}{\partial \alpha_n}, \tag{22.4}$$

où $\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n$ est un second groupe de constantes arbitraires. Les im-

*) La théorie de Hamilton-Jacobi est exposée de façon détaillée et à la portée d'un lecteur non averti dans le livre de Goldstein, *La mécanique classique*, ch. 8 et 9 (en russe).

pulsions sont obtenues par dérivation de la fonction S suivant les coordonnées en accord avec la condition

$$p_1=\frac{\partial S}{\partial q_1}, \quad p_2=\frac{\partial S}{\partial q_2}, \quad \ldots, \quad p_n=\frac{\partial S}{\partial q_n}. \tag{22.5}$$

Deux groupes de constantes arbitraires $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ et $\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n$ permettent d'aboutir à la solution finale *).

Examinons le cas d'un mouvement unidimensionnel dans un champ de potentiel U. Dans ce cas l'équation de conservation de l'énergie est vérifiée et l'hamiltonien est égal à la constante de l'énergie totale

$$H=E. \tag{22.6}$$

En coordonnées cartésiennes l'équation (22.6) prend la forme

$$\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+U(x, y, z)=E. \tag{22.7}$$

Effectuant le changement des impulsions et du temps selon le schéma donné plus haut on aboutit à l'équation de Hamilton-Jacobi sous sa forme explicite

$$\frac{1}{2m}\left[\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2\right]+U=-\frac{\partial S}{\partial t}, \tag{22.8}$$

ou, sous une forme condensée,

$$\frac{1}{2m}(\text{grad } S)^2+U=-\frac{\partial S}{\partial t}. \tag{22.9}$$

L'équation (22.9) permet une interprétation géométrique intéressante qui peut servir de base à une analogie entre l'optique géométrique et la mécanique **). C'est justement de cette analogie que s'est servi Schrödinger en développant la mécanique ondulatoire (voir t. I, p. 410 et suivantes).

Pour montrer sur un exemple bien connu l'application de l'équation de Hamilton-Jacobi à la solution d'un problème unidimensionnel prenons le cas de l'oscillateur harmonique linéaire. L'hamiltonien écrit au moyen de la coordonnée généralisée q et de l'impulsion p est :

$$H=\frac{p^2}{2m}+\frac{fq^2}{2},$$

où f est la constante de la force quasi élastique. Comme l'hamiltonien est dans ce cas l'énergie totale, on a

$$H\equiv\frac{p^2}{2m}+\frac{fq^2}{2}=E. \tag{22.10}$$

*) Toutes les démonstrations sont données dans le livre cité de Goldstein aux ch. 8 et 9.

**) Voir, par exemple, le livre de Goldstein.

L'équation correspondante de Hamilton-Jacobi sera donc [cf. (22.9)]

$$\frac{1}{2m}\left(\frac{\partial S}{\partial q}\right)^2+\frac{fq^2}{2}=-\frac{\partial S}{\partial t}. \tag{22.11}$$

Comme dans cette équation le temps ne figure sous une forme explicite que dans le second membre, la solution (l'intégrale complète) sera trouvée sous la forme

$$S(q, \alpha, t)=W(q, \alpha)-\alpha t. \tag{22.12}$$

Portant cette solution dans (22.11) on obtient l'équation pour la fonction W :

$$\frac{1}{2m}\left(\frac{\partial W}{\partial q}\right)^2+\frac{fq^2}{2}=\alpha. \tag{22.13}$$

D'où on tire

$$W=\sqrt{mf}\int\sqrt{\frac{2\alpha}{f}-q^2}\,dq, \tag{22.14}$$

et portant dans (22.12) on trouve

$$S=\sqrt{mf}\int\sqrt{\frac{2\alpha}{f}-q^2}\,dq-\alpha t. \tag{22.15}$$

Il n'est pas nécessaire de calculer l'intégrale qui y entre, car ce qui nous intéresse dans ce cas ce n'est pas S mais sa dérivée partielle en α. En effet, d'après (22.4) et (22.15) on a

$$\beta=\frac{\partial S}{\partial \alpha}=\sqrt{\frac{m}{f}}\int\frac{dq}{\sqrt{\frac{2\alpha}{f}-q^2}}-t.$$

Dans le second membre figure l'intégrale tabulaire bien connue et après des calculs simples on trouve

$$t+\beta=-\sqrt{\frac{m}{f}}\arccos q\sqrt{\frac{f}{2\alpha}}, \tag{22.16}$$

d'où en résolvant par rapport à q on obtient

$$q=\sqrt{\frac{2\alpha}{f}}\cos\omega(t+\beta), \quad \text{où} \quad \omega=\sqrt{\frac{f}{m}}.$$

On est arrivé ainsi en utilisant l'équation de Hamilton-Jacobi à la formule des oscillations harmoniques.

Cet exemple est suffisant pour montrer que les problèmes de mécanique, y compris évidemment les plus simples, peuvent être résolus au moyen de l'équation de Hamilton-Jacobi d'une fonction S dépendant des coordonnées et du temps. L'action S et la fonction W souvent appelée action réduite entre dans la formulation variationnelle des lois fondamentales de la mécanique par l'entremise du « principe de moindre action » (principe de Hamilton) et par suite du principe de l'action réduite (principe de moindre action de Lagrange-Euler souvent appelé principe de Maupertuis).

Retournons maintenant vers la mécanique quantique.

L'équation généralisée de Schrödinger peut être obtenue de façon formelle au moyen d'une règle analogue à celle utilisée pour trouver l'équation classique de Hamilton-Jacobi (cf. § 21). Dans ce but écrivons l'équation de conservation de l'énergie

$$H(q_1, \ldots, q_n, p_1, \ldots, p_n)=E$$

et remplaçons dans le premier membre les grandeurs q_i et p_i par des opérateurs suivant le schéma habituel :

$$q_i \to \hat{q}_i, \quad p_i \to \hat{p}_i=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_i}, \tag{22.17}$$

et dans le second membre la constante de l'énergie par l'opérateur de dérivation par rapport au temps :

$$E \to -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}. \tag{22.18}$$

Comparons maintenant les schémas permettant d'établir l'équation de Hamilton-Jacobi en mécanique classique et l'équation de Schrödinger dépendant du temps en mécanique quantique.

Mécanique classique	Mécanique quantique
$E \to -\frac{\partial S}{\partial t}$	$E \to -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}$
$q_i \to q_i$	$q_i \to \hat{q}_i$
$p_i \to \frac{\partial S}{\partial q_i}$	$p_i \to \hat{p}_i=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_i}$

Equation de conservation de l'énergie

$$E=H(q_1, \ldots, q_n, p_1, \ldots, p_n)$$

Equation de Hamilton-Jacobi	Equation de Schrödinger
$-\frac{\partial S}{\partial t}=$	$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial t}=$
$=H\left(q_1, \ldots, q_n, \frac{\partial S}{\partial q_1}, \ldots, \frac{\partial S}{\partial q_n}\right)$	$=\hat{H}\left(q_1, \ldots, q_n, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_1}, \ldots, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_n}\right)\Psi.$

Etablissons suivant ce schéma l'équation généralisée de Schrödinger pour une particule. Utilisant les coordonnées cartésiennes écrivons l'équation de conservation de l'énergie

$$E=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+U(x, y, z).$$

En effectuant dans cette expression le remplacement suivant le schéma

général (22.17) et (22.18) et appliquant les opérateurs à la fonction des coordonnées et du temps $\Psi(x, y, z, t)$ on trouve l'équation cherchée

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi+U\Psi.$$

On voit donc qu'on est en présence d'une analogie formelle entre les modes d'établissement de l'équation dynamique fondamentale de la mécanique classique, de l'équation de Hamilton-Jacobi et de l'équation dynamique fondamentale de la mécanique quantique, l'équation de Schrödinger. Cette analogie est encore uniquement formelle en ce sens qu'elle se réduit à l'application de règles communes d'établissement des deux équations et ne fournit aucune indication sur leurs liens internes. On montrera maintenant que ces liens existent aussi et que l'équation de Schrödinger se transforme précisément en l'équation de Hamilton-Jacobi à la limite pour $\hbar\to 0$, c'est-à-dire à la condition quand selon le principe de correspondance (cf. t. I, § 114) les lois régissant les phénomènes quantiques passent aux lois de la physique classique.

Pour le démontrer cherchons la solution de l'équation de Schrödinger

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right)+U\Psi \tag{22.19}$$

sous la forme

$$\Psi(x, y, z, t)=Ae^{\frac{i}{\hbar}S}, \tag{22.20}$$

où

$$S=S(x, y, z, t) \tag{22.21}$$

est une fonction ayant la dimension de l'action et A une certaine constante. Trouvons les dérivées :

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\frac{i}{\hbar}\frac{\partial S}{\partial t}Ae^{\frac{i}{\hbar}S},$$

$$\frac{\partial\Psi}{\partial x}=\frac{i}{\hbar}\frac{\partial S}{\partial x}Ae^{\frac{i}{\hbar}S},$$

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}=\left[-\frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2+\frac{i}{\hbar}\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right]Ae^{\frac{i}{\hbar}S},$$

des formules analogues s'obtiennent pour les dérivées secondes en y et z. Portant ces expressions des dérivées dans l'équation de Schrödinger (22.19) on obtient après simplification par le facteur commun $A\exp\left(i\frac{S}{\hbar}\right)$

$$\frac{\partial S}{\partial t}+\frac{1}{2m}(\operatorname{grad} S)^2+U+\frac{i\hbar}{2m}\Delta S=0. \tag{22.22}$$

Dans le cas limite correspondant à la mécanique classique il faut poser $\hbar=0$ et l'équation (22.22) prend la forme

$$\frac{\partial S}{\partial t}+\frac{1}{2m}(\operatorname{grad} S)^2+U=0, \tag{22.23}$$

ou pour le cas unidimensionnel

$$\frac{\partial S}{\partial t}+\frac{1}{2m}\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2+U=0. \tag{22.24}$$

Mais l'équation (22.23) ou dans le cas particulier l'équation (22.24) est bien l'équation de Hamilton-Jacobi de la mécanique classique.

§ 23. Densité et courant de probabilité

Selon l'interprétation statistique de la fonction Ψ la connaissance de cette fonction pour un certain moment t permet de fixer la probabilité de trouver la particule dans l'élément de volume $d\tau$ à ce moment t. Une représentation parlante peut être obtenue en utilisant la « figure de distribution » construite de la façon suivante. Supposons un grand nombre N de particules se trouvant toutes dans un même état au moment t et n'entrant pas en interaction. Comme $\Psi^*\Psi\, d\tau$ est la probabilité de trouver la particule dans le volume $d\tau$, alors $N\Psi^*\Psi\, d\tau$ sera le nombre moyen de particules dans le volume $d\tau$ se disposant autour d'un point donné de l'espace et $N\Psi^*\Psi$ la densité moyenne de particules en ce point. Ayant calculé cette densité moyenne pour un nombre suffisamment grand de points, on peut, au moyen d'une image géométrique quelconque, par exemple en imaginant un nuage de densité plus ou moins grande, construire la figure de distribution de la densité pour le moment donné t. Si en outre les particules portent une charge électrique e, le produit $Ne\Psi^*\Psi$ sera la densité moyenne de charge au point donné et on peut aussi construire la figure de distribution moyenne de la densité de l'électricité.

De ce point de vue le rôle de l'équation généralisée de Schrödinger est donc de permettre de trouver Ψ en fonction du temps et cette dépendance une fois connue on est en mesure de prédire les figures de distribution pour des dates ultérieures et ainsi de suivre les évolutions affectant le système.

Toutefois ce procédé ne peut répondre complètement à notre désir d'obtenir une vision complète du mouvement. On s'approcherait davantage de ce but si l'on pouvait indiquer avec la distribution de particules ou la distribution de la densité de charge également le nombre moyen de particules traversant en 1 s une aire de 1 cm^2 dans la direction de la normale positive à cette aire. Pour atteindre ce résultat le produit $\Psi^*\Psi$ ne convient plus et il est nécessaire de trouver une autre combinaison de ces mêmes fonctions convenant au but poursuivi.

Cette combinaison sera obtenue si l'on tient compte de ce que Ψ est une fonction continue des coordonnées et que, par suite, $\Psi^*\Psi$ peut être assimilée à un certain fluide fictif occupant tout l'espace. Ce « fluide » obéit à la loi de conservation. En effet, l'intégrale $\int\Psi^*\Psi\, d\tau$ prise sur tout l'espace ne dépend pas du temps. Donc si à un certain moment la densité de probabilité $\Psi^*\Psi$ croît quelque part, elle décroîtra en conséquence en un autre endroit : on peut considérer que cette probabilité « s'écoule ».

Cela pris en considération, on peut utiliser pour la déduction de la « densité de courant de probabilité » qui nous intéresse l'analogie avec l'équation de continuité de l'hydrodynamique classique. Rappelons cette équation. Représentons le volume élémentaire sous la forme d'un parallélépipède aux faces parallèles aux plans des coordonnées. Supposons que dans ce volume le fluide entre par la gauche; la direction de l'écoulement est admise parallèle à l'axe positif x et la densité de courant $s(x)$ dépend de la coordonnée x. La quantité de fluide entrant dans le volume en l'unité de temps par la face gauche sera donc égale à $s(x)\,dy\,dz$; la quantité de fluide sortant dans le même intervalle de temps par la face droite sera égale à $-s(x+dx)\,dy\,dz$, ou approximativement à

$$-s(x+dx)\,dy\,dz=-s(x)\,dy\,dz-\frac{\partial s}{\partial x}dx\,dy\,dz.$$

La variation de la quantité de fluide au sein du volume sera la somme algébrique

$$s(x)\,dy\,dz-s(x)\,dy\,dz-\frac{\partial s}{\partial x}dx\,dy\,dz=-\frac{\partial s}{\partial x}dx\,dy\,dz. \tag{23.1}$$

Comme la quantité totale de fluide se conserve (en admettant qu'à l'intérieur du volume il n'y a ni sources, ni puits), cette variation de la quantité de fluide doit se compenser par une variation de sa densité ϱ. On peut donc exprimer la variation de la quantité de fluide dans le volume aussi d'une autre manière :

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t}dx\,dy\,dz. \tag{23.2}$$

Egalant (23.1) à (23.2) et effectuant une simplification et une permutation on trouve

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t}+\frac{\partial s}{\partial x}=0. \tag{23.3}$$

C'est bien l'équation de continuité qui nous intéresse.

Recherchons maintenant l'expression qui nous permettra de calculer en mécanique quantique la densité de courant moyenne.

Dans ce but écrivons l'équation de Schrödinger à une dimension

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}+U(\Psi)$$

et l'équation correspondante pour Ψ^* :

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi^*}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2}+U\Psi^*.$$

La première sera multipliée par $-\Psi^*$, la seconde par Ψ; puis additionnons les deux équations obtenues membre à membre :

$$\frac{\hbar}{i}\left(\Psi^*\frac{\partial \Psi}{\partial t}+\Psi\frac{\partial \Psi^*}{\partial t}\right)=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\Psi^*\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}-\Psi\frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2}\right).$$

Cela peut être écrit autrement

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Psi^*\Psi)+\frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{\hbar}{2mi}\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\right)\right\}=0. \tag{23.4}$$

Comparant la relation (23.4) à l'équation hydrodynamique (23.3) on voit qu'elles ont une structure tout à fait identique, seul le rôle de la densité du fluide ϱ est joué dans (23.4) par le produit $\Psi^*\Psi$ et celui de la densité de courant par l'expression

$$s=\frac{\hbar}{2mi}\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\right). \tag{23.5}$$

Puisque $\Psi^*\Psi$ s'interprète comme la densité de probabilité de présence de la particule à l'endroit donné, l'expression de s de (23.5) peut être interprétée comme une densité « de courant de probabilité ». Le sens de cette expression est évident : s est la probabilité pour qu'en 1 s la particule traverse l'aire de 1 cm^2 dans la direction de la normale positive à cette aire.

Vérifions maintenant sur un exemple simple l'expression (23.5). Soit le mouvement de la particule décrit par la formule

$$\Psi=e^{\frac{i}{\hbar}(px-Et)},\quad E=\frac{p^2}{2m}.$$

Cela signifie que la particule possède une impulsion de grandeur et de direction déterminées (dans le cas considéré p coïncide avec la direction positive de l'axe x); il va de soi que sa coordonnée est complètement indéterminée. Ecrivant la fonction complexe conjuguée

$$\Psi^*=e^{-\frac{i}{\hbar}(px-Et)}$$

on trouve

$$\Psi^*\Psi=1;\quad \Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}=\frac{i}{\hbar}p\Psi^*\Psi=\frac{i}{\hbar}p,$$

$$\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}=-\frac{i}{\hbar}p\Psi^*\Psi=-\frac{i}{\hbar}p,$$

et pour le courant de probabilité on obtient

$$s=\frac{\hbar}{2im}\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\right)=\frac{p}{m}\Psi^*\Psi=\frac{mv}{m}=v.$$

Ce résultat est tout à fait logique. En effet, si la densité de courant de probabilité est égale à v, la densité moyenne du flux de particules doit être Nv. Supposons maintenant qu'un essaim de particules de densité N se mouvant dans une direction avec la vitesse v soit enfermé dans un cylindre de base 1 cm^2 et de hauteur égale à v. Le nombre de particules contenues dans le cylindre sera Nv et elles traverseront toutes en 1 s la base, c'est-à-dire qu'elles créeront un courant de densité Nv en accord avec le résultat fourni par la formule (23.5).

§ 24. Etats stationnaires

Parmi les différents états dans lesquels peut se trouver le système les états stationnaires présentent un intérêt particulier. D'après le contenu de ce mot ces états doivent se caractériser par leur indépendance du temps. On les définira comme des états pour lesquels la probabilité de la position des particules, c'est-à-dire le produit $\Psi^*\Psi$, de même que le courant de probabilité s ne dépendent pas du temps. Pour le mouvement à une dimension l'état stationnaire se caractérise par les propriétés suivantes :

$$w=\Psi^*\Psi=\text{const}, \tag{24.1}$$

$$s=\frac{\hbar}{2im}\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\right)=\text{const}. \tag{24.2}$$

La condition (24.1) sera remplie si la fonction Ψ a la forme

$$\Psi(x, t)=\psi(x)e^{-if(x, t)}. \tag{24.3}$$

En effet, multiplions (24.3) par la fonction complexe conjuguée

$$\Psi^*(x, t)=\psi^*(x)e^{if(x, t)}, \tag{24.4}$$

et on obtient la grandeur $|\psi(x)|^2$ indépendante du temps. Pour que le courant s lui aussi soit constant il faut exiger que

$$\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}=\text{const}.$$

Utilisant les expressions (24.3) et (24.4) on a

$$\frac{\partial\Psi(x, t)}{\partial x}=\frac{\partial\psi(x)}{\partial x}e^{-if(x, t)}-i\psi(x)\frac{\partial f(x, t)}{\partial x}e^{-if(x, t)}, \tag{24.5}$$

$$\Psi^*(x, t)\frac{\partial\Psi(x, t)}{\partial x}=\psi^*(x)\frac{\partial\psi(x)}{\partial x}-i\psi^*(x)\psi(x)\frac{\partial f(x, t)}{\partial x}.$$

De façon analogue

$$\Psi(x, t)\frac{\partial\Psi^*(x, t)}{\partial x}=\psi(x)\frac{\partial\psi^*(x)}{\partial x}+i\psi^*(x)\psi(x)\frac{\partial f(x, t)}{\partial x}. \tag{24.6}$$

Tenant compte de ces expressions on trouve

$$\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}=\psi^*(x)\frac{\partial\psi(x)}{\partial x}-\psi(x)\frac{\partial\psi^*(x)}{\partial x}-2i\psi^*(x)\psi(x)\frac{\partial f(x, t)}{\partial x}. \tag{24.7}$$

Pour que le second membre de (24.7) ne dépende pas du temps il suffit que la dérivée $\frac{\partial f(x, t)}{\partial x}$ ne dépende pas du temps, ce qui ne peut se produire qu'au cas où

$$f(x, t)=\varphi(x)+\chi(t). \tag{24.8}$$

Tenant compte de ce fait récrivons (24.3) sous la forme

$$\Psi(x, t)=\psi(x)e^{-i\varphi(x)}e^{-i\chi(t)}. \tag{24.9}$$

Si on introduit le facteur exponentiel $e^{-i\varphi(x)}$ dans la partie de la fonction indépendante du temps et on note

$$\psi(x)e^{-i\varphi(x)}e^{-i\chi(t)}=\psi^0(x)e^{-i\chi(t)}, \tag{24.10}$$

alors (24.9) prend la forme

$$\Psi(x, t)=\psi^0(x)e^{-i\chi(t)}. \tag{24.11}$$

Portons maintenant l'expression (24.11) dans l'équation généralisée de Schrödinger à laquelle doit satisfaire la fonction (24.11). Après simplification par $e^{-i\chi(t)}$ on trouve

$$-\hbar\psi^0(x)\frac{d\chi(t)}{dt}=\hat{H}\psi^0(x), \tag{24.12}$$

d'où

$$-\hbar\frac{d\chi}{dt}=\frac{1}{\psi^0(x)}\hat{H}\psi^0(x). \tag{24.13}$$

Le second membre de cette égalité n'est qu'une fonction de x et le premier membre que de t. Ils ne deviennent égaux l'un à l'autre qu'au cas où tous deux ils ne dépendent ni de x, ni de t, c'est-à-dire sont égaux à une constante quelconque α. Cela donne

$$\hbar\frac{d\chi}{dt}=\alpha,$$

d'où

$$\chi(t)=\frac{\alpha t}{\hbar}. \tag{24.14}$$

La constante α doit avoir la dimension de l'énergie; cela découle directement de ce que (24.14) est un exposant dans la formule (24.10) et, par suite, $\alpha t/\hbar$ doit être une grandeur sans dimension. Posant $\alpha=-E$ et tenant compte de (24.14) on trouve en vertu de (24.11)

$$\Psi(x, t)=\psi^0(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}. \tag{24.15}$$

La formule (24.15) est bien la fonction d'onde de l'état stationnaire. Portons maintenant cette fonction dans l'équation temporelle de Schrödinger

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi(x, t)}{\partial t}=\hat{H}\Psi(x, t).$$

Dans le premier membre on obtient évidemment

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}=E\psi^0(x)e^{-i\frac{E}{\hbar}t}, \tag{24.16}$$

tandis que dans le second membre, les dérivations dans l'opérateur $\hat{H}$ ne s'effectuant que suivant les coordonnées, on trouve

$$\hat{H}\Psi(x, t)=e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\hat{H}\psi^0(x). \tag{24.17}$$

Egalant l'une à l'autre (24.16) et (24.17) et simplifiant par le facteur exponentiel on obtient

$$\hat{H}\psi^0(x)=E\psi^0(x). \tag{24.18}$$

Ainsi donc, la fonction d'onde Ψ décrivant l'état stationnaire se décompose en deux facteurs : le facteur temporel $e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$ et le facteur $\psi^0(x)$ dépendant uniquement de la coordonnée. Cette dernière fonction, comme il se dégage de (24.18), est la fonction propre de l'opérateur énergie.

Si en particulier l'opérateur $\hat{H}$ possède un spectre discret de valeurs propres $E_1, E_2, \ldots$, les états stationnaires dans ce champ se décriront par les fonctions $\psi_n^0 e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$. Selon les postulats fondamentaux de la mécanique quantique l'énergie prend dans ces états des valeurs déterminées $E_1, E_2, \ldots$, formant dans le cas considéré une suite discrète.

Cette déduction coïncide évidemment avec le postulat fondamental de Bohr; toutefois dans le système de la mécanique quantique ce n'est plus un postulat mais une conséquence de ses axiomes de base.

Comme dans tous les autres cas le contenu de nos déductions est plus étendu que celui des postulats de Bohr, car de la relation (24.16) il ne se dégage absolument pas que l'énergie doit obligatoirement prendre des valeurs quantiques : si l'opérateur $\hat{H}$ a un spectre continu de valeurs propres, toutes les valeurs de E sont possibles.

Exercice. Examiner les propriétés de l'état formé par superposition de deux états stationnaires :

$$\Psi=c_1\psi_1 e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t}+c_2\psi_2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t}.$$

Calculer $\Psi^*\Psi$ et montrer que l'état décrit par la fonction Ψ n'est pas un état stationnaire; déterminer $\Psi^*\Psi$ en fonction du temps.

§ 25. Crochets de Poisson *)

Les notions fondamentales de la mécanique quantique sont, comme on l'a vu dans les paragraphes précédents, les notions d'état et de variables dynamiques. L'état est décrit en mécanique quantique par la fonction Ψ qui dans le cas général dépend des coordonnées et du temps. Cette fonction satisfait à l'équation généralisée de Schrödinger dont l'intégration permet en principe de trouver sa forme explicite.

Quant aux variables dynamiques, on leur oppose en mécanique quantique les opérateurs linéaires auto-adjoints. On montrera plus bas qu'on peut écrire pour les variables dynamiques de la mécanique quantique des

*) Avant d'aborder ce paragraphe et ceux qui suivront il est nécessaire de rafraîchir la mémoire sur les problèmes correspondants de la mécanique classique en se référant tout au moins aux §§ 57-61 du t. I de cet ouvrage ou de façon plus détaillée en lisant les livres de L. Landau et E. Lifchitz, *Mécanique*, Editions Mir, Moscou, 1969 (traduit du russe) et de G. Goldstein, *La mécanique classique*, Gostekhizdat, 1957 (en russe).

équations absolument identiques aux équations du mouvement de la mécanique classique. Mais pour cela il nous faut auparavant définir et établir les propriétés des crochets de Poisson quantiques, de cette opération mathématique jouant en mécanique quantique le même rôle que joue les crochets de Poisson ordinaires en mécanique classique (voir t. I, § 61). On commencera donc par rappeler les définitions et les propriétés de ces dernières grandeurs.

On appellera crochet de Poisson (dans la suite pour abréger on écrira souvent CP) de deux fonctions de coordonnées et d'impulsions

$$F(q_1, q_2, \ldots, q_f, p_1, p_2, \ldots, p_f) \quad \text{et} \quad G(q_1, q_2, \ldots, q_f, p_1, \ldots, p_f)$$

l'expression *)

$$[F, G]=\sum_k \left(\frac{\partial F}{\partial p_k}\frac{\partial G}{\partial q_k}-\frac{\partial G}{\partial p_k}\frac{\partial F}{\partial q_k}\right). \tag{25.1}$$

De cette définition il découle immédiatement les conséquences évidentes :

$$[F, F]=0, \quad [G, G]=0, \tag{25.2}$$

$$[F, G]=-[G, F], \tag{25.3}$$

$$[F, c]=0, \tag{25.4}$$

c est ici un nombre constant et il peut être considéré comme un cas particulier de variable dynamique.

Il est ensuite facile de vérifier par un calcul direct les propriétés suivantes du CP

$$[F_1+F_2, G]=[F_1, G]+[F_2, G], \tag{25.5}$$

$$[F, G_1+G_2]=[F, G_1]+[F, G_2], \tag{25.6}$$

$$[F_1F_2, G]=\sum_k \left\{\left(\frac{\partial F_1}{\partial p_k}F_2+F_1\frac{\partial F_2}{\partial p_k}\right)\frac{\partial G}{\partial q_k}-\left(\frac{\partial F_1}{\partial q_k}F_2+F_1\frac{\partial F_2}{\partial q_k}\right)\frac{\partial G}{\partial p_k}\right\}=$$

$$=[F_1, G]F_2+F_1[F_2, G], \tag{25.7}$$

$$[F, G_1G_2]=[F, G_1]G_2+G_1[F, G_2]. \tag{25.8}$$

Il est clair que les propriétés se dégageant des égalités (25.5) et (25.6) témoignent de la linéarité du CP par rapport à F et G et que la propriété (25.7) correspond à la règle de dérivation du produit.

Les *crochets de Poisson quantiques* de deux opérateurs $\hat{F}$ et $\hat{G}$ seront définis de la façon suivante :

$$[\hat{F}, \hat{G}]=\frac{i}{\hbar}(\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}). \tag{25.9}$$

Cela signifie qu'*en qualité de CP quantiques on a choisi, au facteur numérique $i/\hbar$ près, l'opérateur appelé commutateur*; l'unité imaginaire i traduit l'hermi-

*) A la différence du premier tome où les CP étaient notés par des parenthèses on les désignera ici par des crochets.

ticité de cet opérateur (voir § 9, ex. 2). L'utilité de cette définition découle des propriétés suivantes de l'opérateur (25.9) :

1. Les CP quantiques satisfont à toutes les relations identiques à (25.2)-(25.8) qui ont lieu pour les CP classiques. Le lecteur peut s'en convaincre lui-même sans difficultés.

2. Il apparaît qu'avec un tel choix des CP quantiques, les valeurs numériques des CP classiques et quantiques restent les mêmes, tout au moins dans le cas pour nous primordial où les crochets de Poisson s'appliquent en mécanique classique aux variables canoniques et en mécanique quantique, aux opérateurs canoniques qui leur correspondent.

Montrons que cela a bien lieu en réalité. En qualité de coordonnées canoniques choisissons les coordonnées cartésiennes x, y, z, alors les impulsions associées seront p_x, p_y, p_z. Appliquant la formule (25.1) on trouve après de calculs simples les valeurs numériques suivantes des crochets de Poisson classiques *) :

$$\left.\begin{aligned} &[p_x, x]=1, \qquad [p_x, y]=0,\\ &[p_y, y]=1, \qquad [p_y, x]=0,\\ &[p_z, z]=1, \qquad [p_z, x]=0, \end{aligned}\right\} \tag{25.10}$$

etc.

Cherchons maintenant les valeurs numériques des CP quantiques. En qualité d'exemple donnons les valeurs numériques des crochets quantiques des opérateurs canoniques $\hat{p}_x$ et $\hat{x}$. D'après la définition (25.9) les CP quantiques sont égaux, au facteur numérique près, au commutateur des opérateurs associés

$$[\hat{p}_x, \hat{x}]=\frac{i}{\hbar}(\hat{p}_x\hat{x}-\hat{x}\hat{p}_x). \tag{25.11}$$

Or au § 19, formule (19.8), on avait trouvé la valeur du commutateur

$$\hat{p}_x\hat{x}-\hat{x}\hat{p}_x=\frac{\hbar}{i}.$$

En la portant dans (25.11) on trouve

$$[\hat{p}_x, \hat{x}]=1.$$

Les crochets quantiques d'autres combinaisons d'opérateurs seront trouvés de façon analogue. On obtient ainsi un tableau de valeurs numériques des CP quantiques (25.12) coïncidant exactement avec les valeurs des CP classiques (25.10) des variables dynamiques associées :

$$\left.\begin{aligned} &[\hat{p}_x, \hat{x}]=1, \qquad [\hat{p}_x, \hat{y}]=0,\\ &[\hat{p}_y, \hat{y}]=1, \qquad [\hat{p}_y, \hat{x}]=0,\\ &[\hat{p}_z, \hat{z}]=1, \qquad [\hat{p}_z, x]=0, \end{aligned}\right\} \tag{25.12}$$

etc.

*) Rappelons à cet égard que l'égalité à l'unité des CP classiques est un critère de conjugaison canonique des variables dynamiques en mécanique classique (cf. t. I, § 61).

C'est pourquoi nombre de propositions de la mécanique quantique peuvent être déduites des propositions de la mécanique classique par le truchement des crochets de Poisson. En outre en mécanique quantique le symbole [ ] constitue, au facteur numérique près, le commutateur des deux opérateurs. D'autre part, vu la présence de la constante de Planck $\hbar$ dans les relations de commutation

$$\hat{p}_x\hat{x}-\hat{x}\hat{p}_x=\frac{\hbar}{i}, \tag{25.13}$$

ils sont si caractéristiques pour la mécanique quantique qu'ils peuvent être assimilés aux conditions quantiques remplaçant les conditions quantiques de la vieille théorie de Bohr-Sommerfeld. Cela est également en accord avec le fait que la relation de commutation (25.13) satisfait également au principe de correspondance d'après lequel dans les cas où la valeur de l'action dépasse sensiblement la constante quantique $\hbar$ les lois de la mécanique quantique se transforment continûment en des lois de la mécanique classique. En effet, pour $\hbar\to 0$ le second membre de (25.13) devient nul et on obtient la condition triviale de commutation caractéristique des grandeurs de la mécanique classique.

§ 26. Dérivation des opérateurs par rapport au temps

Dans toutes les formes des équations du mouvement de la mécanique classique, ne fût-ce que les équations de Newton, de Lagrange ou les équations canoniques de Hamilton, on se trouve en présence de dérivées par rapport au temps des grandeurs mécaniques. Par exemple, les équations canoniques d'une particule sous leur forme générale sont :

$$\left.\begin{aligned}\frac{dq_k}{dt}&=\frac{\partial H}{\partial p_k},\\ \frac{dp_k}{dt}&=-\frac{\partial H}{\partial q_k}\end{aligned}\right\}k=1,\,2,\,3. \tag{26.1}$$

Dans le premier membre figurent les dérivées par rapport au temps des coordonnées et des impulsions généralisées *).

Il découle de ce qui vient d'être dit que si l'on décide de rechercher les équations quantiques du mouvement, il nous faut tout d'abord trouver les dérivées par rapport au temps des variables dynamiques. Il est facile de voir qu'il n'est pas possible en mécanique quantique de déterminer dans ce cas la dérivée par rapport au temps comme la limite du rapport de la variation de la variable dynamique elle-même à l'intervalle de temps

*) Notons à ce propos que quoique dans le second membre de (26.1) figurent les dérivées partielles de la fonction de Hamilton, les équations canoniques constituent des équations différentielles *ordinaires*. Cela découle du fait qu'elles servent non pas à la détermination de la fonction H, mais à la recherche des coordonnées et des impulsions. Les seconds membres représentent la règle d'écriture explicite des équations du mouvement suivant la fonction connue de Hamilton.

correspondant. Cela résulte du fait que les variables dynamiques de la mécanique quantique n'ont pas en général de valeurs déterminées, cela n'a lieu que pour leurs valeurs moyennes. C'est pourquoi les calculs doivent se rapporter précisément aux valeurs moyennes et pour introduire la dérivée par rapport au temps on se guidera sur la règle suivante : *la dérivée par rapport au temps de la valeur moyenne d'une grandeur mécanique est égale à la valeur moyenne de la dérivée de cette grandeur*, c'est-à-dire

$$\dot{\bar{F}}=\overline{\dot{F}}. \tag{26.2}$$

En mécanique quantique cette règle doit être comprise comme la définition de la variable dynamique $\dot{F}$ à laquelle correspond l'opérateur $\frac{d\hat{F}}{dt}$.

Ecrivons l'expression de la valeur moyenne $\bar{F}$ de la grandeur F :

$$\bar{F}=\int \Psi^* \hat{F} \Psi \, d\tau.$$

Dans le cas le plus général ce n'est pas seulement la fonction Ψ qui dépend explicitement du temps, car l'opérateur $\hat{F}$ peut également en dépendre. Dans ce dernier cas le temps peut figurer dans l'opérateur en qualité de paramètre. Il en découle que pour la recherche de la dérivée totale $\dot{\hat{F}}$ il faut dériver non seulement Ψ et Ψ^* mais également $\hat{F}$. Cela pris en compte écrivons l'expression de la dérivée

$$\frac{d\bar{F}}{dt}=\int\left\{\Psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \Psi+\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{F}\Psi+\Psi^* \hat{F} \frac{\partial \Psi}{\partial t}\right\} d\tau. \tag{26.3}$$

Exprimons les dérivées $\frac{\partial \Psi^*}{\partial t}$ et $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$ au moyen de l'opérateur de Hamilton en utilisant l'équation généralisée de Schrödinger :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi^*}{\partial t}&=\frac{i}{\hbar} \hat{H}\Psi^* \equiv \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\Psi)^*, \\ \frac{\partial \Psi}{\partial t}&=-\frac{i}{\hbar} \hat{H}\Psi \end{aligned} \tag{26.4}$$

(dans la première ligne on a profité de ce que $\hat{H}=\hat{H}^*$, car l'hamiltonien est une grandeur réelle). Remplaçant Ψ^* et Ψ par leurs expressions (26.4) et utilisant l'hermiticité de l'opérateur $\hat{H}$ on obtient une série d'égalités

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{F}}{dt}&=\int\left\{\Psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \Psi+\frac{i}{\hbar}[(\hat{H}\Psi)^* \hat{F}\psi-\Psi^* \hat{F}(\hat{H}\Psi)]\right\} d\tau= \\ &=\int\left\{\Psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \Psi+\frac{i}{\hbar} \Psi^*(\hat{H}\hat{F}-\hat{F}\hat{H})\Psi\right\} d\tau= \\ &=\int\left\{\Psi^*\left(\frac{\partial \hat{F}}{\partial t}+[\hat{H}\hat{F}]\right)\Psi\right\} d\tau. \end{aligned} \tag{26.5}$$

Au cours du passage à la dernière égalité on s'est servi de la définition du crochet de Poisson quantique :

$$\frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{F}-\hat{F}\hat{H})=[\hat{H}, \hat{F}].$$

Rapprochant la première et la dernière égalité de la série (26.5) écrivons l'expression de la dérivée totale $\dot{\hat{F}}$:

$$\dot{F} \equiv \frac{d\bar{F}}{dt} = \int \left\{ \Psi^* \left(\frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{F}]\Psi \right) \right\} d\tau. \tag{26.6}$$

D'autre part, la valeur moyenne de la dérivée $\dot{\hat{F}}$ est

$$\bar{\dot{F}} = \overline{\frac{d\hat{F}}{dt}} = \int \Psi^* \frac{d\hat{F}}{dt} \Psi \, d\tau. \tag{26.7}$$

Comparant (26.6) et (26.7) et se rappelant que $\bar{\dot{F}} = \dot{\bar{F}}$ on trouve

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{F}]. \tag{26.8}$$

C'est bien l'expression de la dérivée par rapport au temps de l'opérateur dans le cas le plus général. Dans le cas particulier quand l'opérateur ne dépend pas explicitement du temps de (26.8) disparaît le premier terme à droite et la formule prend la forme

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = [\hat{H}, \hat{F}]. \tag{26.9}$$

Rappelons qu'en mécanique classique la dérivée par rapport au temps des grandeurs mécaniques peut s'exprimer au moyen des crochets de Poisson classiques par une formule absolument analogue dans le cas général à (26.8) et, respectivement, à (26.9) en l'absence de la dépendance explicite du temps :

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{dt} + [H, F], \tag{26.10}$$

$$\frac{dF}{dt} = [H, F] \tag{26.11}$$

(voir t. I, § 61), établissant ainsi la liaison finale entre les crochets de Poisson classiques et quantiques.

§ 27. Equations quantiques du mouvement

Revenons maintenant au problème formulé au début du § 25: écrire les équations quantiques du mouvement pour qu'il y figure les dérivées par rapport au temps des variables dynamiques elles-mêmes. Puisqu'en mécanique quantique aux variables dynamiques s'opposent des opérateurs déterminés, les équations cherchées doivent être écrites sous leur forme générale pour ces opérateurs. Cela peut être réalisé au moyen de la formule (26.9). En effet, écrivons les expressions des dérivées des opérateurs $\hat{q}$ et $\hat{p}$ par rapport au temps. Comme ces opérateurs ne dépendent pas explicitement du temps on a d'après (26.9)

$$\frac{d\hat{q}}{dt} = [\hat{H}, \hat{q}], \tag{27.1}$$

$$\frac{d\hat{p}}{dt} = [\hat{H}, \hat{p}]. \tag{27.2}$$

Les équations (27.1) et (27.2) sont absolument analogues aux équations canoniques de Hamilton de la mécanique classique écrites en se servant des crochets de Poisson (comp. t. I, § 61) :

$$\frac{dq}{dt}=[H,\ q],$$

$$\frac{dp}{dt}=[H,\ p],$$

où q et p sont respectivement la coordonnée et l'impulsion, H la fonction de Hamilton, le symbole [ ] indiquant dans ce cas qu'il s'agit de crochets de Poisson classiques.

Eclaircissons le sens des équations (27.1) et (27.2) en les appliquant à des cas particuliers déterminés. Par exemple, pour le cas unidimensionnel $q=x$ et

$$\frac{d\hat{x}}{dt}=[\hat{H},\ \hat{x}]. \tag{27.3}$$

D'après la définition des crochets de Poisson quantiques (25.9)

$$[\hat{H},\ \hat{x}]=\frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{x}-\hat{x}\hat{H})=\frac{i}{\hbar}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}x+U(x)x+x\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}-xU(x)\right)=$$

$$=\frac{i\hbar}{2m}\left(x\frac{\partial^2}{\partial x^2}-\frac{\partial^2}{\partial x^2}x\right).$$

Par un calcul direct, appliquant l'opérateur du second membre à la fonction arbitraire ψ on peut se convaincre facilement de ce que

$$\left(x\frac{\partial^2}{\partial x^2}-\frac{\partial^2}{\partial x^2}x\right)\psi=-2\frac{\partial\psi}{\partial x}.$$

Donc

$$[\hat{H},\ \hat{x}]=-i\frac{\hbar}{m}\frac{\partial}{\partial x}=\frac{\hbar}{im}\frac{\partial}{\partial x}=\frac{1}{m}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)=\frac{\hat{p}_x}{m}.$$

Ainsi on trouve

$$\frac{d\hat{x}}{dt}\equiv\dot{\hat{x}}=\frac{\hat{p}_x}{m}. \tag{27.4}$$

On voit qu'entre l'opérateur de l'impulsion et l'opérateur de la dérivée par rapport au temps de la coordonnée il s'établit en mécanique quantique une relation identique à celle qui en mécanique classique a lieu entre l'impulsion p et la vitesse $\dot{x}$.

Cherchons maintenant la dérivée par rapport au temps de l'impulsion. Posons que $\hat{p}=\hat{p}_x$; alors

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt}=[\hat{H},\ \hat{p}_x]=\frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{p}_x-\hat{p}_x\hat{H}). \tag{27.5}$$

Se rappelant que $\hat{p}_x=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$ et que $\frac{\partial}{\partial x}$ commute avec $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ on trouve après des calculs simples en appliquant le commutateur à toute fonction ψ :

$$\frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{p}_x-\hat{p}_x\hat{H})\psi=\left(\hat{U}\frac{\partial}{\partial x}-\frac{\partial}{\partial x}\hat{U}\right)\psi=\hat{U}\frac{\partial\psi}{\partial x}-\frac{\partial\hat{U}}{\partial x}\psi-\hat{U}\frac{\partial\psi}{\partial x}=-\frac{\partial\hat{U}}{\partial x}\psi.$$

En définitive on trouve pour les opérateurs

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt}=-\frac{\partial\hat{U}}{\partial x} \tag{27.6}$$

qui est une équation des opérateurs absolument analogue à l'équation du mouvement de Newton de la mécanique classique.

Les relations (27.4) et (27.6) obtenues s'appliquent aux opérateurs. Or au § 17 on a vu que l'opposition aux variables dynamiques des opérateurs signifie qu'en connaissant ces opérateurs et la fonction d'onde on peut calculer les *valeurs moyennes* des grandeurs mécaniques correspondantes. Il découle donc de (27.4)

$$\frac{d\bar{x}}{dt}=\frac{1}{m}\bar{p}_x \tag{27.7}$$

et de (27.6)

$$\frac{d\bar{p}_x}{dt}=-\left(\overline{\frac{\partial U}{\partial x}}\right). \tag{27.8}$$

Les formules (27.7) et (27.8) sont l'expression du théorème dit d'Ehrenfest d'après lequel les relations et les lois de la mécanique classique s'appliquent à la mécanique quantique pour des valeurs moyennes.

Ehrenfest a montré ensuite que les relations (27.7) et (27.8) peuvent servir à l'établissement du lien entre la mécanique classique et quantique de la façon suivante. Supposons que la fonction ψ est différente de zéro sur une très petite étendue le long de laquelle on peut admettre que la dérivée $\frac{\partial U}{\partial x}$ est constante. L'équation (27.8) prend alors la forme

$$\frac{d\bar{p}_x}{dt}=-\int\psi^*\frac{\partial U}{\partial x}\psi\,d\tau=-\frac{\partial U}{\partial x}\int\psi^*\psi\,d\tau=-\frac{\partial U}{\partial x}$$

(on suppose que ψ est normée à l'unité). Ainsi

$$\frac{d\bar{p}_x}{dt}=-\frac{\partial U}{\partial x} \tag{27.9}$$

et l'équation (27.7) donne alors le résultat suivant :

$$m\frac{d^2\bar{x}}{dt^2}=-\frac{\partial U}{\partial x}. \tag{27.10}$$

D'autre part, la valeur moyenne de la coordonnée

$$\bar{x}=\int\Psi^*\hat{x}\Psi\,dx$$

n'est autre chose que la coordonnée du « centre de gravité » du paquet d'ondes. L'équation (27.10) est donc tout simplement l'équation du mouvement de Newton du centre de gravité du paquet. Si la forme de ce paquet ne variait pas avec le temps, l'équation (27.10) serait vérifiée pour tout moment du temps et on aurait pu parler du mouvement du paquet suivant les lois de la mécanique classique. Or on sait qu'en règle générale le paquet s'étale (voir t. I, § 146) de sorte que l'équation (27.10) ne sera juste que durant l'intervalle de temps où tout au long du paquet on peut admettre que la grandeur $\frac{\partial U}{\partial x}$ est constante. Par suite, le temps T durant lequel la largeur du paquet, supposons, devient double peut servir de caractéristique de l'applicabilité de la mécanique classique au mouvement de la particule dans le champ considéré.

Ehrenfest donne les exemples suivants qui éclaircissent de façon très parlante le passage de la mécanique quantique à la mécanique classique.

1. Supposons que la masse de la particule est égale à 1 g et la largeur du paquet à 10^{-3} cm. Cette largeur doublera après un intervalle de temps $T=10^{21}$ s. Durant ce temps la relation (27.10) sera justifiée, c'est-à-dire que le centre de gravité du paquet se déplacera suivant une trajectoire classique. Autrement dit, pour des grandes masses la mécanique classique est valable.

2. Soit $m=1{,}7\cdot10^{-24}$ g, et la largeur du paquet est égale à 10^{-8} cm, c'est-à-dire qu'on a affaire à une particule de dimensions atomiques. T est ici égal à 10^{-13} s et la mécanique classique est absolument inapplicable.

3. Cas intermédiaire : $m=10^{-12}$ g, la largeur du paquet est de 10^{-4} cm. Ici $T=10^{-7}$ s, c'est-à-dire que dans une certaine mesure on peut encore parler de l'applicabilité de la mécanique classique.

Il est intéressant de noter qu'il existe des cas particuliers pour lesquels les paquets d'ondes ne s'étalent pas avec le temps. Ce cas se présente par exemple pour l'oscillateur harmonique linéaire. L'énergie potentielle est alors égale à

$$U=\frac{fx^2}{2},$$

et par suite

$$\frac{\partial U}{\partial x}=fx,$$

de sorte que

$$\overline{\frac{\partial U}{\partial x}}=\int\Psi^*\frac{\partial U}{\partial x}\Psi\,dx=f\int\Psi^*x\Psi\,dx=f\bar{x}.$$

Les théorèmes d'Ehrenfest donnent dans ce cas

$$m\frac{d^2\bar{x}}{dt^2}=-f\bar{x},$$

et on obtient l'équation classique du mouvement de l'oscillateur harmonique linéaire qui aura lieu pour tout moment du temps.

En conclusion on soulignera de nouveau que les équations du mouvement dégagées dans ce paragraphe se justifient pour les opérateurs, c'est-à-dire pour des grandeurs mathématiques abstraites que nous opposons en mécanique quantique aux variables dynamiques. Le rôle de ces grandeurs abstraites réside dans la possibilité de dégager les *lois de distribution* des variables dynamiques dont la connaissance nous permet de calculer pour chaque état décrit par la fonction d'onde les *valeurs moyennes* des variables dynamiques correspondantes. Cela découle d'une façon particulièrement nette des exemples donnés : en dérivant par rapport au temps l'opérateur « coordonnée x » on obtient à l'aide de l'équation (27.4) l'opérateur « impulsion » divisé par la masse et en dérivant par rapport au temps l'opérateur « composante x de l'impulsion » on trouve l'opérateur « dérivée de l'énergie potentielle en coordonnée x » (au signe près), etc.

Si l'on s'intéresse à la question des relations entre les résultats de mesures des variables dynamiques, c'est-à-dire des relations entre les nombres qui leur correspondent, alors, d'après le théorème d'Ehrenfest, les relations correspondantes en mécanique quantique doivent avoir lieu pour des *valeurs moyennes.*

Notons enfin encore une différence essentielle entre les équations du mouvement classiques et quantiques. En mécanique classique les équations du mouvement peuvent s'écrire sous forme explicite si la fonction de Hamilton est donnée, autrement dit si l'énergie est exprimée en fonction des coordonnées et des impulsions canoniques. En mécanique quantique le système s'énoncera mathématiquement si l'opérateur de Hamilton est exprimé en fonction des opérateurs canoniques des coordonnées et des impulsions, les relations de commutation étant connues pour $\hat{p}$ et $\hat{r}$. Cela découle clairement des exemples examinés plus haut. Ainsi on est encore une fois amené à reconnaître que c'est précisément aux relations de commutation que se réduit la différence entre la mécanique classique et quantique. Cela confère également aux relations de commutation le rôle de conditions quantiques.

§ 28. Symétrie et lois de conservation

En mécanique classique il existe une série de lois importantes de conservation. Ce sont les lois de conservation de l'énergie, de l'impulsion et du moment cinétique. Quoique ces lois étaient connues depuis longtemps *) c'est seulement durant le premier quart du siècle courant qu'on apprit qu'elles sont la conséquence des propriétés fondamentales de l'espace et du temps et, précisément, la conséquence des symétries élémentaires

*) La loi de conservation de l'impulsion était déjà connue à Huygens, autrement dit au XVII^{e} siècle; quant à la loi de conservation de l'énergie en mécanique (sous forme de somme des énergies cinétique et potentielle) elle fut formulée par Helmholtz au milieu du siècle passé.

découlant de l'homogénéité du temps et de l'homogénéité et de l'isotropie de l'espace.

L'existence de la symétrie se déduit du fait que pour certaines opérations sur le système tels les déplacements dans l'espace et le temps, les rotations, les réflexions, certaines propriétés du système demeurent invariantes (invariables). C'est ainsi que la symétrie sphérique de la sphère s'établit en la faisant tourner sous des angles différents par rapport à son centre et en mesurant son diamètre dans chaque nouvelle position. L'invariabilité du diamètre est la confirmation de ce que l'objet considéré apparaît identique à lui-même, quel que soit le côté sous lequel on le regarde, c'est-à-dire est la confirmation de sa symétrie sphérique. Déjà cet exemple élémentaire permet de saisir le lien direct existant entre la notion de symétrie et celle d'invariance *). L'invariabilité des propriétés du système par déplacements spatiaux, par rotations et par réflexions est la preuve de l'existence d'une *symétrie géométrique* dans le système.

L'invariance des lois de la mécanique par changements de systèmes galiléens est également un exemple de symétrie, mais déjà beaucoup plus compliquée. Il s'agit cette fois d'une symétrie dynamique et non pas géométrique. Elle s'exprime dans ce cas dans l'invariabilité des lois dynamiques par rapport au changement de système d'axes absolu. Sous sa forme classique cette invariance était déjà connue depuis Galilée mais elle ne fut complètement comprise et appréciée à sa juste valeur qu'après l'apparition de la théorie de la relativité restreinte d'Einstein.

La notion de symétrie fut introduite en mécanique quantique par E. Wigner **) qui, en faisant appel à un appareil mathématique approprié, réussit à obtenir un grand nombre de résultats importants qu'aucun autre procédé ne permettait de déduire. Au cours de ces dernières années diverses symétries d'origine non géométrique commencèrent à jouer un rôle fondamental dans la physique des particules élémentaires. En particulier, on y a développé un formalisme, dit octuple, qui a permis de classifier toutes les particules et d'obtenir une série de relations quantitatives intéressantes entre leurs caractéristiques.

Le lien entre les lois de conservation et l'invariance par rapport à des opérations déterminées dans l'espace et le temps est un autre aspect dynamique de la manifestation des symétries. Il apparut qu'à l'homogénéité du temps est liée la loi de conservation de l'énergie, à l'homogénéité de

*) Suivant la définition de H. Weyl la notion de symétrie géométrique sous ses différentes formes, telles la symétrie de miroir, de rotation, de translation, etc., conduit peu à peu à l'idée générale figurant à la base de toutes ces symétries particulières, à l'idée de l'invariance d'une certaine configuration par rapport à un certain groupe de transformations (groupe des automorphismes, c'est-à-dire de transformations permettant de passer d'une figure à une autre qui n'en peut être distinguée). Une analyse captivante et en même temps profonde de la notion de symétrie et de son importance pour les mathématiques et la physique a été donnée par H. Weyl dans son brillant livre *Symmetry*, Princeton, 1952.

**) Voir, par exemple, le livre de E. Wigner. *Symmetries and Reflections. Scientific. Essays*, Bloomington, 1970.

l'espace, la loi de conservation de l'impulsion et à son isotropie, c'est-à-dire à l'invariabilité des propriétés de l'espace par rotations, la loi de conservation du moment cinétique.

Le rôle de l'appareil mathématique le plus approprié à l'établissement des lois de conservation en mécanique classique est joué par les crochets de Poisson. Choisissons une grandeur mécanique quelconque dépendant des variables de Hamilton q, p et, éventuellement, du temps :

$$F=F(q_1, \ldots, q_f, p_1, \ldots, p_f, t).$$

Comme il a été montré au t. I, § 61, la dérivée totale par rapport au temps de la grandeur F s'exprime au moyen des crochets de Poisson de la façon suivante :

$$\frac{dF}{dt}=\frac{\partial F}{\partial t}+[H, F], \tag{28.1}$$

où H est la fonction de Hamilton. Si F ne dépend pas explicitement du temps, c'est-à-dire si $\frac{\partial F}{\partial t}=0$, alors

$$\frac{dF}{dt}=[H, F]. \tag{28.2}$$

Au premier tome il a été montré qu'en utilisant cette formule et les propriétés de symétrie du temps et de l'espace on peut déduire toutes les lois de conservation de la mécanique classique.

Les lois de conservation en mécanique quantique se démontrent de façon analogue. Dans le cas le plus général la dérivée totale par rapport au temps de l'opérateur $\hat{F}$ en vertu de la formule (26.8) s'exprime à l'aide des crochets de Poisson quantiques de la façon suivante :

$$\frac{d\hat{F}}{dt}=\frac{\partial \hat{F}}{\partial t}+[\hat{H}, \hat{F}], \tag{28.3}$$

où le second terme à droite est le crochet de Poisson quantique :

$$[\hat{H}, \hat{F}]=\frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{F}-\hat{F}\hat{H}). \tag{28.4}$$

Si $\hat{F}$ ne dépend pas explicitement du temps, alors

$$\frac{d\hat{F}}{dt}=[\hat{H}, \hat{F}],$$

et selon (28.4) la dérivée totale par rapport au temps doit s'annuler quand l'opérateur commute avec l'hamiltonien $\hat{H}$. Ainsi en mécanique quantique on peut énoncer le théorème remarquablement simple suivant :

Pour que la variable dynamique se conserve dans le temps il suffit que l'opérateur correspondant à cette grandeur soit explicitement indépendant du temps et qu'il puisse commuter avec l'opérateur de Hamilton, c'est-à-dire avec l'opérateur de l'énergie totale du système.

Appliquons ce théorème à l'établissement des lois de conservation des variables dynamiques en mécanique quantique. Considérons un système dans lequel les particules sont soumises aux seules forces d'interaction intérieures, c'est-à-dire forment un système fermé. Il est évident que si les conditions initiales sont les mêmes, tous les mouvements dans le système seront identiques indépendamment du moment choisi pour $t=0$. C'est bien la symétrie conditionnée par l'homogénéité du temps : le déplacement dans le temps n'influe pas sur l'état du mouvement dans le système. Ainsi, par suite de l'homogénéité du temps, le hamiltonien ne dépend pas explicitement du temps et donc

$$\frac{d\hat{H}}{dt}=[\hat{H}, \hat{H}],$$

mais comme le hamiltonien commute manifestement avec lui-même, alors

$$\frac{d\hat{H}}{dt}=[\hat{H}, \hat{H}]=0,$$

c'est-à-dire que $\hat{H}=\text{const}$ et c'est bien la loi de conservation de l'énergie : l'opérateur énergie ne dépend pas du temps. Quant à la déduction de la valeur numérique d'une grandeur mécanique, c'est-à-dire du nombre lié aux résultats des mesures, il nous faut utiliser la formule obtenue au § 26 pour la dérivée par rapport au temps de la valeur moyenne :

$$\frac{d\bar{F}}{dt}=\int \Psi^*[\hat{H}, \hat{F}]\Psi\, d\tau.$$

D'où l'on trouve pour la valeur moyenne de l'énergie

$$\frac{d\bar{E}}{dt}=\int \Psi^*[\hat{H}, \hat{H}]\Psi\, d\tau=0,$$

soit

$$\bar{E}=\text{const}. \tag{28.5}$$

En particulier, si pour $t=0$ l'énergie avait une valeur déterminée, c'est-à-dire le système se trouvait dans l'état stationnaire, alors

$$\bar{E}=E=\text{const}. \tag{28.6}$$

Cela veut dire que le système conservera cette valeur déterminée de l'énergie pour tout moment ultérieur.

Mais si pour $t=0$ l'état n'est pas stationnaire, on ne peut plus parler de la conservation de l'énergie, car elle ne possède plus une valeur déterminée, cependant d'après (28.5) la *valeur moyenne* de l'énergie se conserve tout de même. Examinons ce cas en plus de détail. Supposons que l'opérateur de Hamilton a un spectre discret formé des valeurs propres $E_1, E_2, \ldots$ $\ldots, E_n, \ldots$. La dépendance de la fonction Ψ du temps dans l'état stationnaire se définit par le facteur exponentiel

$$\Psi_n(x, t)=\psi_n(x)e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}.$$

Si l'état n'est pas stationnaire, on peut le représenter comme une superposition d'états stationnaires associés aux valeurs propres de l'énergie :

$$\Psi(x, t)=c_1\psi_1(x)e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t}+c_2\psi_2(x)e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t}+\ldots+c_n\psi_n(x)e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}+\ldots$$

En effet, pour $t=0$ cette série prend la forme

$$\Psi(x, 0)=c_1\psi_1(x)+c_2\psi_2(x)+\ldots+c_n\psi_n(x)+\ldots$$

Mais à droite on a le développement de la fonction $\Psi(x, 0)$ suivant un système orthonormé de fonctions $\psi_1(x)$, $\psi_2(x)$, ... Les coefficients de ce développement indiquent que les carrés de leurs modules $|c_1|^2$, $|c_2|^2$, ..., $|c_n|^2$, ... sont égaux aux probabilités de trouver par la mesure de l'énergie au moment $t=0$ les valeurs déterminées associées E_1, E_2, ..., E_n, ... Introduisant la notation

$$c_ne^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}=c_n(t),$$

on peut récrire la série sous la forme

$$\Psi(x, t)=c_1(t)\psi_1(x)+c_2(t)\psi_2(x)+\ldots+c_n(t)\psi_n(x),$$

les carrés des modules $|c_n(t)|^2$ étant les probabilités de trouver par la mesure au moment t les valeurs de l'énergie E_n. Or

$$|c_n(t)|^2=c_n^*(t)c_n(t)=c_n^*(0)e^{i\frac{E_n}{\hbar}t}c_n(0)e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}=|c_n(0)|^2,$$

et cela signifie que la probabilité d'obtenir par la mesure à tout moment t la valeur de l'énergie E_n ne dépend pas du temps. On arrive ainsi à la conclusion que dans tout état du système la valeur moyenne de l'énergie E et les probabilités des valeurs déterminées E_n ne dépendent pas du temps. C'est bien l'énoncé le plus général de la loi de conservation de l'énergie en mécanique quantique.

Examinons maintenant les lois de conservation de l'impulsion et du moment cinétique. Remarquons tout d'abord que dans toutes les déductions qui suivront on fera appel à des opérateurs ne dépendant pas explicitement du temps de sorte que la dérivée par rapport au temps de chacun des opérateurs peut s'exprimer au moyen de l'expression (26.9).

Commençons par le cas banal du mouvement d'une particule libre. La dérivée par rapport au temps de la composante x de l'impulsion est égale à

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt}=[\hat{H}, \hat{p}_x].$$

Les crochets de Poisson à droite ont déjà été calculés au § 27 et on a trouvé

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt}=-\frac{\partial\hat{U}}{\partial x}.$$

Dans l'espace non soumis au champ $U(x)=0$ et par suite

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt}=0, \quad \hat{p}_x=\text{const.}$$

Il ne faut toujours pas oublier que le résultat obtenu a une signification symbolique. Il montre que l'opérateur de la composante x de l'impulsion ne dépend pas du temps.

Examinons maintenant un système de particules soumises uniquement à l'action de forces d'interaction intérieures dérivant d'un potentiel. Dans ce cas la composante x de l'impulsion totale est évidemment égale à

$$\hat{p}_x=\sum_k \hat{p}_{xk}. \tag{28.7}$$

Donc tenant compte de (27.6) on trouve

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt}=[\hat{H}, \sum_k \hat{p}_{xk}]=-\sum_k \frac{\partial \hat{U}}{\partial x_k}.$$

Ainsi, à première vue $\hat{p}_x \neq 0$ et la loi de conservation de la somme des impulsions semble ne pas avoir lieu. Or un examen plus détaillé permet de constater que la somme à droite est égale à zéro. Cela se dégage déjà du raisonnement qualitatif se basant sur l'homogénéité de l'espace. En effet, examinons le cas du système le plus simple de deux particules séparées par la distance r_{12}. Il est évident que la force d'interaction entre ces particules ne varie pas si en conservant la distance qui les sépare on déplace les deux particules en un point quelconque de l'espace. Mais cela signifie que l'énergie potentielle dépend non pas des coordonnées mais de la différence entre les coordonnées, si bien que

$$\sum_{k=1,2} \frac{\partial \hat{u}}{\partial x_k}=\frac{\partial \hat{u}}{\partial x_1}+\frac{\partial \hat{u}}{\partial x_2}=0.$$

Le même résultat est obtenu par des calculs simples :

$$\sum_k \frac{\partial \hat{u}}{\partial x_k}=\frac{\partial \hat{u}}{\partial r_{12}}\frac{\partial r_{12}}{\partial x_1}+\frac{\partial \hat{u}}{\partial r_{12}}\frac{\partial r_{12}}{\partial x_2}\equiv\frac{\partial \hat{u}}{\partial r_{12}}\left(\frac{\partial r_{12}}{\partial x_1}+\frac{\partial r_{12}}{\partial x_2}\right).$$

Or il est évident que la somme des dérivées se trouvant entre parenthèses est identiquement nulle et c'est pourquoi

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt}=0, \quad \hat{p}_x=\text{const.}$$

La généralisation au cas d'un système d'un nombre quelconque de particules n'introduit en principe rien de nouveau. De façon analogue on trouve

$$\hat{p}_y=\text{const}, \qquad \hat{p}_z=\text{const.}$$

La loi de conservation du moment cinétique sera étudiée en détail au ch. IV.

§ 29. Symétrie entre la droite et la gauche

A côté de symétries conditionnées par les propriétés d'homogénéité et d'isotropie de l'espace et d'homogénéité du temps, en mécanique quantique un grand rôle est également joué par une forme de symétrie se différenciant essentiellement des formes examinées plus haut. Il s'agit de la symétrie entre l'objet et son image reflétée.

Cette symétrie est étroitement liée à la notion de droite et de gauche sur laquelle il est nécessaire de s'arrêter d'une façon plus détaillée. De l'expérience de tous les jours il est connu qu'il existe des objets absolument semblables l'un à l'autre et qu'on ne peut faire coïncider par aucune rotation. Des exemples simples nous en sont fournis par l'objet et son image dans le miroir ou par les gants de la main gauche et droite qui possèdent justement les propriétés mentionnées. Il n'existe toutefois aucun indice d'après lequel on puisse distinguer un objet droit d'un objet gauche. C'est l'affaire d'un choix arbitraire et une fois celui-ci effectué dans un cas quelconque la notion de droite et de gauche devient définie pour tous les corps.

La différence entre la droite et la gauche dans l'espace est liée aux différentes orientations de la vis de pas à droite et de pas à gauche. L'existence de vis à filets incompatibles et constituant des réflexions spéculaires l'un de l'autre est aussi bien connue que celle des gants de la main droite

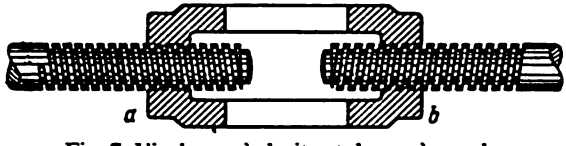


Fig. 7. Vis de pas à droite et de pas à gauche

et de la main gauche. Sur la figure 7 on a représenté deux vis avec un manchon commun. En faisant tourner le manchon dans un sens déterminé, c'est-à-dire dans le sens des aiguilles d'une montre ou dans le sens contraire, les vis se conduisent comme l'objet et son image reflétée. La vis de pas à droite se caractérise par convention de la façon suivante : si on la regarde suivant son axe par sa tête, alors en faisant tourner la tête dans le sens des aiguilles d'une montre on verra la vis se déplacer vers l'avant. Cette définition, comme il a été dit, fixe la notion de droite et de gauche une fois pour toutes. « Si Vous parlez d'une rotation à gauche, Vous sous-entendez par là que la direction dans laquelle Vous tournez et la direction vers le haut des pieds à la tête de votre corps constitue une vis de pas à gauche. La rotation diurne de la Terre et la direction du pôle Sud au pôle Nord constitue une vis de pas à gauche; mais si Vous prenez un axe de sens opposé (c'est-à-dire du pôle Nord au pôle Sud), ce mouvement formera une vis de pas à droite » (H. Weyl *Symmetry*).

Aux notions de droite et de gauche sont liés, comme on le sait, les systèmes de référence cartésiens (fig. 8). Le trièdre de sens direct se caractérise par le fait qu'une rotation de l'axe $+X$ vers l'axe $+Y$ avec la direction

$+Z$ constitue une vis de pas à gauche. Les deux trièdres ne peuvent être amenés l'un sur l'autre par aucune rotation, mais constituent, comme c'est montré sur la figure 8, des réflexions spéculaires l'un de l'autre. Il est clair que le choix d'une direction opposée pour l'un des axes (par exemple pour l'axe $+Y$) transforme le trièdre de sens direct en trièdre de sens indirect; si on modifie la direction des deux axes, le système conservera le pas de son hélice.

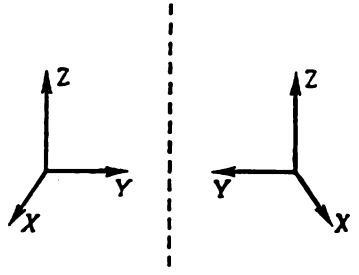


Fig. 8. Trièdres de sens direct et indirect et leur réflexion spéculaire

Sous ce rapport il est utile de noter que les vecteurs dits polaires ou vrais, dont l'exemple nous est fourni par le rayon vecteur, et les vecteurs axiaux (pseudo-vecteurs) liés à la rotation se transforment par réflexion spéculaire de façon différente. Sur la figure 9, *b* on voit que les composantes du rayon vecteur perpendiculaires au plan du miroir se transforment en leurs inverses, tandis que les composantes parallèles au miroir ne se modifient pas.

Les vecteurs axiaux se transforment différemment. Chaque vecteur axial étant lié à la rotation, la nature de sa transformation est conditionnée par la manière dont est réfléchie sa rotation. Sur la figure 9, *a* on voit que dans le cas où les composantes sont parallèles au miroir la direction de la rotation s'inverse d'où il découle que les composantes parallèles du vecteur axial subissent également une inversion par réflexion. Au contraire, les composantes normales se transforment sans modifier leur direction puisque le sens de rotation dans le plan parallèle au miroir ne varie pas par réflexion.

Quoique dans la vie quotidienne les objets droits et gauches diffèrent fortement l'un de l'autre, dans le vocabulaire scientifique on a toujours postulé (de façon explicite ou non) la symétrie complète entre les lois

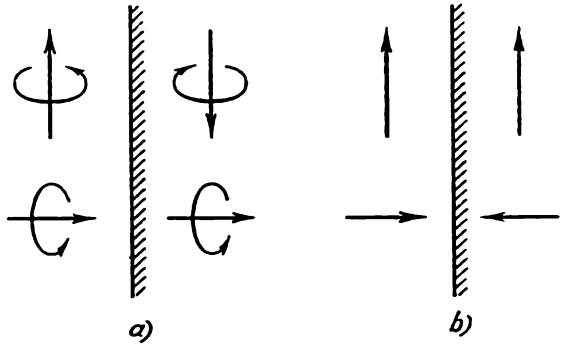


Fig. 9. Transformation des composantes des vecteurs axial (*a*) et polaire (*b*)

physiques constituant des réflexions spéculaires l'une de l'autre. Cela signifie qu'au cas où l'on imagine deux systèmes physiques présentant des dissymétries : l'un correspondant à une hélice de pas à droite (par exemple, il existe des molécules mettant en rotation à droite le plan de polarisation de la lumière) et l'autre où les dissymétries à droite sont remplacées par des dissymétries à gauche, alors tous les phénomènes dans les deux systèmes se dérouleront de manière absolument identique.

Au paragraphe précédent en qualité du plus simple exemple de la symétrie on a pris la symétrie de la sphère. Le critère de cette symétrie était que la rotation autour d'un centre immobile faisait toujours coïncider la sphère avec elle-même. Le trait caractéristique de ces opérations est qu'elles étaient continues : on peut soumettre le système à tout déplacement aussi petit que l'on veut dans l'espace ou le temps de même qu'à toute rotation dans l'espace, l'invariance par rapport à ces transformations infiniment petites étant justement un indice de la symétrie.

Au contraire, la symétrie entre la droite et la gauche, comme on vient de le voir, se manifeste au cours des réflexions spéculaires, c'est-à-dire des transformations discrètes. Cette différence a une importante conséquence. Tandis que l'invariance par rapport aux transformations continues engendre des lois de conservation aussi bien dans la mécanique quantique que classique, l'invariance par rapport aux réflexions dans le miroir ne conduit pas en mécanique classique à la loi de conservation. C'est précisément pour cette raison que tout en étant connue en mécanique classique, elle n'y a pas acquis d'importance pratique ni reçu d'applications.

Il en est autrement en mécanique quantique. Il y apparaît une nouvelle loi de conservation correspondant à la symétrie de miroir. Comme l'a remarqué E. Wigner, son existence est liée à la possibilité de formation en mécanique quantique de superposition d'un état donné avec l'état obtenu à partir de l'état initial par réflexion spéculaire. C'est la loi de conservation de parité à l'étude de laquelle on passera maintenant.

§ 30. Loi de conservation de parité en mécanique quantique

Examinons un système dans lequel agissent des forces d'interaction entre les particules et une force centrale extérieure dont le centre coïncide avec l'origine des coordonnées. Supposons que ce système subit une transformation se traduisant par le changement du signe de toutes les coordonnées cartésiennes

$$x_k \to -x_k, \quad y_k \to -y_k, \quad z_k \to -z_k, \tag{30.1}$$

où l'indice k numérote les particules du système et parcourt toutes les valeurs possibles. Cette transformation qu'on écrira pour abréger sous la forme

$$\mathbf{r}_k \to -\mathbf{r}_k,$$

est appelée transformation par inversion à l'origine des coordonnées (dans la suite pour abréger on l'appellera tout simplement transformation par

inversion). Notons qu'une telle transformation est équivalente au remplacement du trièdre de sens direct par le trièdre de sens indirect d'où la liaison des propriétés de symétrie examinées plus bas avec la symétrie entre la droite et la gauche.

Démontrons avant tout que pour les conditions formulées plus haut relativement aux forces agissant dans le système, l'hamiltonien est invariant par rapport à la transformation par inversion. Cette propriété de l'hamiltonien découle directement de la remarque concernant l'équivalence de la transformation par inversion au remplacement du trièdre de sens direct par le trièdre de sens indirect. Il est très facile de l'expliquer sur l'exemple de l'hamiltonien appliqué à un mouvement unidimensionnel quand

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+U(x).$$

Au cas où la particule est soumise à l'action de la force symétrique par rapport à l'origine des coordonnées il est évident que

$$U(x)=U(-x). \tag{30.2}$$

Appliquons maintenant à l'hamiltonien l'opérateur d'inversion, c'est-à-dire l'opérateur $\hat{P}$ inversant les signes des coordonnées. Alors

$$\hat{H}(-x)=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{d(-x)^2}+\hat{U}(-x)=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\hat{U}(x)=\hat{H}(x).$$

Dans le cas général d'un système à trois dimensions on trouve de façon analogue

$$\hat{H}(-\mathbf{r})=\hat{H}(\mathbf{r}). \tag{30.3}$$

Démontrons maintenant que l'opérateur d'inversion $\hat{P}$ commute avec l'hamiltonien. Pour cela calculons le résultat de l'action des produits des opérateurs

$$\hat{P}\hat{H}(\mathbf{r}) \quad \text{et} \quad \hat{H}(\mathbf{r})\hat{P}$$

sur une fonction d'onde quelconque $\psi(\mathbf{r})$. On a

$$(\hat{P}\hat{H}(\mathbf{r}))\psi(\mathbf{r})=\hat{P}(\hat{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}))=\hat{H}(-\mathbf{r})\psi(-\mathbf{r}),$$
$$(\hat{H}(\mathbf{r})\hat{P})\psi(\mathbf{r})=\hat{H}(\mathbf{r})(\hat{P}\psi(\mathbf{r}))=\hat{H}(\mathbf{r})\psi(-\mathbf{r}).$$

Tenant compte de (30.3) on voit que les seconds membres sont égaux et, par suite, on a en effet

$$\hat{P}\hat{H}=\hat{H}\hat{P}. \tag{30.4}$$

Soulignons encore une fois que puisque l'invariance de l'hamiltonien par rapport à l'inversion est la conséquence de la symétrie de miroir, la condition de commutation (30.4) est l'expression mathématique de cette même symétrie.

Il découle de (30.4) que l'opérateur d'inversion $\hat{P}$ est en mécanique quantique une constante du mouvement. Cherchons ses valeurs propres. Elles vérifient la condition

$$\hat{P}\psi(\mathbf{r})=\lambda\psi(\mathbf{r}). \tag{30.5}$$

Appliquons maintenant de nouveau aux deux membres de cette égalité l'opérateur d'inversion. Tenant compte de ce que la double application de l'opérateur d'inversion au premier membre donne

$$\hat{P}^2\psi(\mathbf{r})=\hat{P}(\hat{P}\psi(\mathbf{r}))=\hat{P}\psi(-\mathbf{r})=\psi(\mathbf{r}),$$

on trouve qu'en fin de compte on a

$$\psi(\mathbf{r})=\lambda\hat{P}\psi(\mathbf{r})=\lambda^2\psi(\mathbf{r}),$$

d'où

$$\lambda=\pm 1.$$

Donc il découle de (30.5) que

$$\hat{P}\psi(\mathbf{r})=\psi(-\mathbf{r})=\pm\psi(\mathbf{r}).$$

En d'autres termes deux cas sont possibles :

$$\psi(-\mathbf{r})=\psi(\mathbf{r}) \tag{30.6}$$

et

$$\psi(-\mathbf{r})=-\psi(\mathbf{r}). \tag{30.7}$$

Dans le premier cas la fonction propre est paire, dans le second elle est impaire. On parle également de la parité positive et de la parité négative respectivement.

La loi de conservation de parité conduit à d'importantes conséquences physiques. Par exemple, en spectroscopie elle détermine la possibilité ou la non-possibilité de telle ou telle combinaison de niveaux d'énergie (les prétendues règles de sélection).

La loi de conservation de parité exige que cette grandeur soit constante dans le temps, par exemple dans les transitions atomiques s'accompagnant d'émissions de photons la parité de l'état initial doit être égale à la parité totale de l'état final, dans laquelle on tient également compte de la parité du photon émis (voir par la suite p. 239 et suivantes).

Avec les lois de conservation de l'énergie, de l'impulsion et du moment cinétique, la loi de conservation de parité est une des lois les plus générales de la nature. Jusqu'à une époque relativement récente il était professé que cette loi avait un domaine d'application universel et particulièrement, qu'elle régissait non seulement les phénomènes affectant l'enveloppe électronique de l'atome, mais également les processus se déroulant dans le noyau atomique ainsi que les transformations des particules élémentaires. Or en 1956 il fut remarqué que parmi ces derniers phénomènes se trouvaient des phénomènes qui n'obéissaient pas à la loi examinée, à savoir qu'il existait des processus pour lesquels la symétrie de miroir ne se conservait pas et il se manifestait une préférence pour la gauche devant la droite, de sorte que la parité ne se conservait pas. Cette propriété remarquable appartient aux interactions dites faibles qui sont à l'origine des désintégrations lentes des particules élémentaires et en particulier de la désintégration β du neutron. On n'abordera pas dans ce livre l'étude des processus de ce genre.

CHAPITRE III

ÉLÉMENTS DE LA THÉORIE DES REPRÉSENTATIONS

En 1925 Born, Heisenberg et Jordan sur la base de l'approche proposée par Heisenberg réussirent à lever les contradictions existant à l'époque en mécanique quantique et à construire un schéma fermé de la théorie quantique. Les équations de base de la théorie de Heisenberg, de Born et de Jordan rappellent les équations du mouvement étudiées au § 27, toutefois elles étaient formulées non pas pour des grandeurs numériques usuelles et des opérateurs, mais pour des matrices dont on parlera plus bas. C'est pourquoi la théorie de Born, de Heisenberg et de Jordan a reçu le nom de « mécanique des matrices ».

La même année, mais un peu plus tard, Schrödinger à partir des données tout à fait différentes formula la « mécanique ondulatoire » dont les objets principaux sont la fonction ψ et les opérateurs linéaires opposés aux variables dynamiques (voir ch. II). De prime abord les deux théories semblaient présenter des oppositions inconciliables. Mais déjà en 1926 le même Schrödinger montra qu'en réalité elles sont absolument équivalentes et que l'on peut passer de l'une à l'autre et inversement.

Aussitôt après Dirac et indépendamment de lui Jordan de même que London proposèrent une formulation particulièrement concise et élégante de la mécanique quantique. Elle s'appuyait sur un certain espace abstrait de vecteurs d'états sans concrétiser la base de cet espace. La mécanique des matrices et la mécanique ondulatoire se déduisent de ce schéma général comme certaines « représentations » concrètes de l'algèbre abstraite conditionnées par le choix d'un système de coordonnées déterminé.

L'énoncé de la théorie développé par Dirac et exposé de façon brillante dans sa monographie « Les principes de la mécanique quantique » *) présente des avantages manifestes et une simplicité logique qui expliquent sa large extension dans les milieux scientifiques. C'est ce qui nous a guidé à l'insérer dans ce livre en le simplifiant quelque peu. Il est nécessaire d'attirer l'attention du lecteur sur la nature abstraite de l'exposé dont l'assimilation sera de ce fait plus difficile que celle des autres chapitres. D'ailleurs on ne se référera pas aux résultats et à l'appareil mathématique présentés ici, de sorte qu'en première lecture ce chapitre peut être omis

*) P. Dirac, *Les principes de la mécanique quantique*, Paris, PUF.

sans inconvénients pour la bonne compréhension du livre dans son ensemble.

Il nous faudra plus bas faire appel à des notions mathématiques nouvelles liées aux généralisations très poussées de la notion élémentaire de vecteur. C'est à l'analyse de ces notions qu'on passera donc.

§ 31. Eléments d'algèbre vectorielle

Commençons par rappeler les éléments de l'algèbre des vecteurs usuels qui seront désignés dans ce paragraphe par les symboles $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$, ...

Tout ensemble de vecteurs se caractérise avant tout par ce qu'à deux vecteurs $\mathbf{a}$ et $\mathbf{b}$ on peut faire correspondre suivant la règle connue leur somme $\mathbf{a}+\mathbf{b}$ et à chaque vecteur $\mathbf{a}$ et tout nombre réel α le produit $\alpha\mathbf{a}$. Ces opérations jouissent des propriétés évidentes suivantes.

I. *Addition.* Pour tous vecteurs

1) $\mathbf{a}+\mathbf{b}=\mathbf{b}+\mathbf{a}$;

2) $(\mathbf{a}+\mathbf{b})+\mathbf{c}=\mathbf{a}+(\mathbf{b}+\mathbf{c})$;

3) il existe un vecteur nul $\boldsymbol{\theta}$ tel que $\mathbf{a}+\boldsymbol{\theta}=\mathbf{a}$;

4) pour chaque vecteur $\mathbf{a}$ il existe un vecteur inverse $-\mathbf{a}$ tel que $\mathbf{a}+(-\mathbf{a})=\boldsymbol{\theta}$.

II. *Multiplication.*

1) $1\cdot\mathbf{a}=\mathbf{a}$;

2) $\alpha(\beta\mathbf{a})=(\alpha\beta)\mathbf{a}$.

III. *Addition et multiplication*

1) $(\alpha+\beta)\mathbf{a}=\alpha\mathbf{a}+\beta\mathbf{a}$;

2) $\alpha(\mathbf{a}+\mathbf{b})=\alpha\mathbf{a}+\alpha\mathbf{b}$.

Les vecteurs $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, ..., $\mathbf{c}$ sont dits linéairement indépendants si l'égalité

$$\alpha\mathbf{a}+\beta\mathbf{b}+\ldots+\gamma\mathbf{c}=\boldsymbol{\theta} \tag{31.1}$$

est vérifiée seulement pour le cas où tous les nombres α, β, ..., γ sont nuls. Dans le cas contraire les vecteurs sont linéairement dépendants. Si les vecteurs sont linéairement dépendants, dans la relation (31.1) l'un des coefficients, disons α, est différent de zéro. Le vecteur $\mathbf{a}$ peut alors s'exprimer en fonction des autres vecteurs :

$$\mathbf{a}=\lambda\mathbf{b}+\ldots+\mu\mathbf{c},$$

où

$$\lambda=-\frac{\beta}{\alpha},\ \ldots,\ \mu=-\frac{\gamma}{\alpha}.$$

Dans ce cas on dira que le vecteur $\mathbf{a}$ est une combinaison linéaire des vecteurs $\mathbf{b}$, ..., $\mathbf{c}$.

Dans un espace de vecteurs usuels on trouve toujours trois vecteurs linéairement indépendants, mais tous quatre vecteurs sont déjà dépendants. C'est en ce sens que notre espace est dit à trois dimensions.

La base se définit comme tout ensemble de trois vecteurs unité linéairement indépendants $\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_2$, $\mathbf{e}_3$. Cela est lié à ce que le vecteur arbitraire $\mathbf{a}$ peut être représenté sous forme d'une combinaison linéaire de vecteurs unitaires de base :

$$\mathbf{a}=a_1\mathbf{e}_1+a_2\mathbf{e}_2+a_3\mathbf{e}_3\equiv\{a_1, a_2, a_3\}. \tag{31.2}$$

Les coefficients a_1, a_2, a_3 de ce développement s'appellent composantes (coordonnées) du vecteur $\mathbf{a}$ dans la base $\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_2$, $\mathbf{e}_3$. Soulignons que les vecteurs de base ne sont pas en général mutuellement orthogonaux à quoi on est habitué en utilisant le plus souvent le système de coordonnées cartésiennes. Ils ne doivent satisfaire qu'à la condition de l'indépendance linéaire. Il est évident que pour la somme de deux vecteurs $\mathbf{a}+\mathbf{b}$ et pour le produit du vecteur par le nombre réel $\alpha\mathbf{a}$ on a

$$\mathbf{a}+\mathbf{b}=\{a_1+b_1, \quad a_2+b_2, \quad a_3+b_3\} \tag{31.3}$$

et

$$\alpha\mathbf{a}=\{\alpha a_1, \alpha a_2, \alpha a_3\}. \tag{31.4}$$

Notons également que seul le vecteur nul $\boldsymbol{\theta}$ a toutes ses composantes égales à zéro.

A côté de la somme des vecteurs et du produit du vecteur par un nombre réel on introduit encore une nouvelle opération importante : le produit scalaire

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b})=|\mathbf{a}|\cdot|\mathbf{b}|\cdot\cos(\widehat{\mathbf{a}, \mathbf{b}}). \tag{31.5}$$

Le produit scalaire possède les propriétés évidentes suivantes :

$$(\mathbf{a}, \beta\mathbf{b}+\gamma\mathbf{c})=\beta(\mathbf{a}, \mathbf{b})+\gamma(\mathbf{a}, \mathbf{c}), \tag{31.6a}$$

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b})=(\mathbf{b}, \mathbf{a}), \tag{31.6b}$$

$$(\mathbf{a}, \mathbf{a})\geqslant 0, \text{ en outre } (\mathbf{a}, \mathbf{a})=0 \text{ seulement pour } \mathbf{a}=\boldsymbol{\theta}. \tag{31.6c}$$

Au moyen du produit scalaire la longueur du vecteur $|\mathbf{a}|$ et l'angle φ des deux vecteurs $\mathbf{a}$ et $\mathbf{b}$ s'expriment de la façon suivante :

$$|\mathbf{a}|=\sqrt{(\mathbf{a}, \mathbf{a})} \tag{31.7}$$

et

$$\cos\varphi=\frac{(\mathbf{a}, \mathbf{b})}{|\mathbf{a}|\cdot|\mathbf{a}|}=\frac{(\mathbf{a}, \mathbf{b})}{\sqrt{(\mathbf{a}, \mathbf{a})}\sqrt{(\mathbf{b}, \mathbf{b})}}. \tag{31.8}$$

En particulier, la condition d'orthogonalité de deux vecteurs ($\varphi=\pi/2$ ou $\cos\varphi=0$) s'énonce comme une égalité à zéro de leur produit scalaire :

$$\mathbf{a}\perp\mathbf{b} \quad \text{si} \quad (\mathbf{a}, \mathbf{b})=0. \tag{31.9}$$

Quoique, en principe, comme il a été mentionné plus haut, la base de l'espace vectoriel puisse être choisie de façon absolument arbitraire, du point de vue de l'étude des relations métriques il est apparu le plus

commode d'utiliser la base cartésienne ou orthonormée. Elle se construit au moyen de trois vecteurs unitaires mutuellement orthogonaux $\mathbf{e}_x$, $\mathbf{e}_y$, $\mathbf{e}_z$:

$$\begin{aligned}(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y)=(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_z)=(\mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)=0,\\ (\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_x)=(\mathbf{e}_y, \mathbf{e}_y)=(\mathbf{e}_z, \mathbf{e}_z)=1.\end{aligned} \tag{31.10}$$

Décomposons le vecteur arbitraire $\mathbf{a}$ suivant les vecteurs unitaires cartésiens :

$$\mathbf{a}=a_x\mathbf{e}_x+a_y\mathbf{e}_y+a_z\mathbf{e}_z. \tag{31.11}$$

Multipliant scalairement à gauche les deux membres de cette égalité successivement par les vecteurs unitaires $\mathbf{e}_x$, $\mathbf{e}_y$ et $\mathbf{e}_z$ on trouve

$$a_x=(\mathbf{e}_x, \mathbf{a}), \quad a_y=(\mathbf{e}_y, \mathbf{a}), \quad a_z=(\mathbf{e}_z, \mathbf{a}). \tag{31.12}$$

Comme, par exemple,

$$a_x=(\mathbf{e}_x, \mathbf{a})=|\mathbf{e}_x|\cdot|\mathbf{a}|\cdot\cos\varphi=|\mathbf{a}|\cos(\widehat{\mathbf{a}\,\mathbf{e}_x}),$$

les composantes du vecteur dans la base cartésienne sont égales aux projections de ce vecteur sur les vecteurs unitaires correspondants.

Soient deux vecteurs $\mathbf{a}$ et $\mathbf{b}$. En les écrivant sous la forme (31.11) puis en multipliant scalairement membre à membre et en tenant compte des conditions d'orthonormalité (31.10) on aura

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b})=a_xb_x+a_yb_y+a_zb_z. \tag{31.13}$$

En mathématiques et leurs nombreuses applications un rôle important est joué par une certaine généralisation naturelle de la notion élémentaire du vecteur qu'on abordera dans les deux paragraphes suivants. Cette généralisation est réalisée suivant deux directions. D'abord, au lieu de l'espace à trois dimensions, on introduit un espace de dimension quelconque. En second lieu, on admet la possibilité de multiplication des vecteurs non seulement par des nombres réels, mais également par des nombres complexes. En outre, les composantes du vecteur peuvent également être constituées de nombres complexes. La généralisation nécessaire sera conduite en deux phases, d'abord sera construit un espace sans relations métriques, puis on y introduira le produit scalaire permettant de mesurer les longueurs et les angles.

§ 32. Espace linéaire à n dimensions

Définissons l'*espace linéaire* comme un ensemble d'éléments ψ, φ, χ, ... appelés *vecteurs* dans lequel

a) à chaque couple de vecteurs φ et ψ on fait correspondre un vecteur χ appelé leur *somme* et noté $\psi+\varphi$;

b) à chaque vecteur ψ et chaque nombre complexe α on fait correspondre un vecteur φ appelé *produit du vecteur ψ par le nombre α* et noté $\alpha\psi$;

c) les opérations introduites satisfont aux conditions I-III énoncées au début du § 31 (en tenant compte des modifications apportées aux notations de vecteurs).

Ce n'est pas par hasard qu'on se dispense de donner les définitions de ces opérations, on n'exige que soient remplies les conditions I-III qui se vérifient automatiquement dans l'algèbre vectorielle usuelle. Si de prime abord il semblerait qu'une définition aussi abstraite de l'espace linéaire n'intéresse que les mathématiciens, en réalité, comme on le verra plus bas, elle s'avère très utile pour les applications physiques. Dans le dessein de permettre une meilleure assimilation de cette notion générale de l'espace linéaire donnons quelques exemples.

Exemples.

1. Ensemble de vecteurs usuels de l'espace à trois dimensions (§ 31).
2. Ensemble de toutes les fonctions réelles continues $f(x)$ définies sur l'intervalle $a<x<b$. L'addition et la multiplication par un nombre sont introduites comme elles le sont dans l'analyse.
3. Ensemble des opérateurs linéaires appliqués dans l'espace des fonctions. L'addition et la multiplication par un nombre sont introduites comme il a été indiqué au § 7.
4. Ensemble de collections de n nombres complexes ordonnés de façon déterminée :

$$\psi=\{\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n\}. \tag{32.1}$$

En complète analogie avec (31.3) et (31.4) définissons l'addition de ces vecteurs ainsi que leur produit par un nombre complexe au moyen des formules

$$\psi+\varphi=\{\psi_1+\varphi_1, \psi_2+\varphi_2, \ldots, \psi_n+\varphi_n\} \tag{32.2}$$

et

$$\alpha\psi=\{\alpha\psi_1, \alpha\psi_2, \ldots, \alpha\psi_n\}. \tag{32.3}$$

Le rôle du vecteur nul est ici joué par le vecteur

$$\theta=\{0, 0, \ldots, 0\}, \tag{32.4}$$

quant au vecteur inverse de ψ il est représenté par le vecteur

$$-\psi=\{-\psi_1, -\psi_2, \ldots, -\psi_n\}. \tag{32.5}$$

Ce dernier exemple est important, car il conduit à la généralisation la plus naturelle de la notion élémentaire de vecteur. D'un autre côté, comme cela s'éclaircira par la suite, l'analyse d'un espace linéaire quelconque se réduit en fait à l'étude de l'espace vectoriel (32.1).

La notion de l'indépendance linéaire des vecteurs ψ, φ, χ, ... est étendue sans modification du cas tridimensionnel [formule (31.1)] à un espace général. Ces vecteurs sont dits *linéairement indépendants* si l'égalité

$$\alpha\psi+\beta\varphi+\ldots+\gamma\chi=\theta \tag{32.6}$$

n'est vérifiée que dans le cas où tous les nombres α, β, ..., γ sont nuls.

Si les vecteurs sont linéairement dépendants, l'un d'entre eux, par exemple ψ, peut toujours être exprimé sous forme de *combinaison linéaire* des autres vecteurs :

$$\psi = \lambda\varphi + \ldots + \mu\chi. \tag{32.7}$$

Exercice. Montrer que si parmi les vecteurs se trouve le vecteur 0, ils sont tous obligatoirement linéairement dépendants.

Sur une droite tous deux vecteurs sont proportionnels et, par suite, linéairement dépendants. Dans un plan il y a deux vecteurs linéairement indépendants (par exemple les vecteurs unitaires cartésiens), mais tous trois vecteurs sont déjà linéairement dépendants. Comme il a été dit au § 31, il existe toujours dans l'espace trois vecteurs linéairement indépendants, mais tous quatre vecteurs sont linéairement dépendants. Ainsi donc, dans ces cas le nombre maximal de vecteurs linéairement indépendants coïncide avec ce qu'on appelle en géométrie le nombre de dimensions de la droite, du plan et de l'espace.

Il est donc naturel d'énoncer la définition générale suivante : l'espace linéaire est dit *à n dimensions* si le nombre maximal de vecteurs linéairement indépendants y est égal à n.

Si ce nombre n est fini, on dit que l'espace est de dimension finie. Si, au contraire, dans cet espace linéaire on peut trouver un nombre arbitraire de vecteurs linéairement indépendants, il est dit *de dimension infinie* (pour plus de détail voir § 39).

On démontre en algèbre linéaire que parmi les vecteurs (32.1) il existe n vecteurs linéairement indépendants mais tous les $n+1$ vecteurs sont linéairement dépendants. C'est ainsi que l'espace linéaire de l'exemple 4 est à n dimensions.

D'un autre côté, l'espace de toutes les fonctions continues (exemple 2) est de dimension infinie. Pour s'en convaincre il suffit de remarquer que les fonctions $f_0(x)=1$, $f_1(x)=x$, $f_2(x)=x^2$, ..., $f_N(x)x^N$ constituent un ensemble de $N+1$ vecteurs linéairement indépendants pour N arbitraire (et par suite aussi grand que l'on veut). La démonstration de cette dernière proposition est proposée au lecteur en qualité d'exercice récapitulatif fort utile. (*Conseil.* Supposons qu'il n'en est pas ainsi, c'est-à-dire que

$$\alpha_0 \cdot 1 + \alpha_1 x + \alpha_2 x^2 + \ldots + \alpha_N x^N \equiv 0,$$

où les coefficients sont non tous nuls. On conseille de dériver successivement cette identité N fois.)

Introduisons maintenant la définition importante suivante. On appelle *base* de l'espace linéaire à n dimensions tout ensemble de n vecteurs linéairement indépendants $e_1, e_2, \ldots, e_n$. Cette appellation est liée au fait que tout vecteur arbitraire ψ de cet espace à n dimensions peut se représenter sous forme d'une combinaison linéaire de vecteurs de base (de vecteurs unitaires) :

$$\psi = \psi_1 e_1 + \psi_2 e_2 + \ldots + \psi_n e_n \equiv \sum_{j=1}^{n} \psi_j e_j. \tag{32.8}$$

En effet, si à un ensemble de vecteurs de base on adjoint un vecteur ψ, on obtiendra $n+1$ vecteurs qui, par définition de l'espace à n dimensions, sont linéairement dépendants :

$$\alpha_0\psi+\alpha_1e_1+\alpha_2e_2+\ldots+\alpha_ne_n=\theta. \tag{32.9}$$

Cela étant, le coefficient α_0 est notoirement différent de zéro, sinon on aurait

$$\alpha_1e_1+\alpha_2e_2+\ldots+\alpha_ne_n=\theta,$$

où les α_j sont non tous nuls, or c'est impossible du fait de l'indépendance linéaire des vecteurs de base. Donc, de (32.9) découle la décomposition (32.8) dans laquelle

$$\psi_1=-\frac{\alpha_1}{\alpha_0}, \quad \psi_2=-\frac{\alpha_1}{\alpha_0}, \quad \ldots, \quad \psi_n=-\frac{\alpha_n}{\alpha_0},$$

ce qu'il fallait démontrer.

Ainsi tout vecteur ψ peut être représenté de façon univoque sous la forme (32.8) ou, comme il est dit, se décomposer suivant les vecteurs de base. Les coefficients de cette décomposition $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$ sont appelés *composantes* (coordonnées) du vecteur ψ dans la base $e_1, e_2, \ldots, e_n$.

Dans l'espace vectoriel linéaire (32.1) de l'exemple 4 le rôle de vecteurs unitaires est joué par les n vecteurs linéairement indépendants dont l'une des composantes est égale à l'unité et les autres sont nulles :

$$e_1=\{1, 0, 0, \ldots, 0\}, \quad e_2=\{0, 1, 0, \ldots, 0\}, \quad \ldots, \quad e_n=\{0, 0, 0, \ldots, 1\}.$$

De la définition des opérations principales (32.2), (32.3) il est clair que le vecteur arbitraire ψ de la forme (32.1) a pour expression

$$\psi=\psi_1e_1+\psi_2e_2+\ldots+\psi_ne_n.$$

En effet, dans l'écriture détaillée

$$\psi=\{\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n\}=\psi_1\{1, 0, \ldots, 0\}+ \\ +\psi_2\{0, 1, \ldots, 0\}+\ldots+\psi_n\{0, 0, \ldots, 1\}$$

cette égalité est absolument évidente. Ainsi donc, dans le cas considéré le rôle des composantes du vecteur ψ dans la base indiquée est joué par les nombres ψ_j eux-mêmes qui déterminent ce vecteur.

Revenant à l'étude du cas général prenons le vecteur ψ de composantes ψ_j et le vecteur φ de composantes φ_j et conformément à (32.8) écrivons

$$\psi=\sum_{j=1}^{n}\psi_je_j, \quad \varphi=\sum_{j=1}^{n}\varphi_je_j. \tag{32.10}$$

Additionnant ces égalités membre à membre tout en tenant compte des propriétés des opérations algébriques principales on trouve

$$\psi+\varphi=\sum_{j=1}^{n}(\psi_j+\varphi_j)e_j, \tag{32.11}$$

d'où on voit que le vecteur $\psi+\varphi$ a pour composantes $\psi_j+\varphi_j$. De façon analogue

$$\alpha\psi=\sum_{j=1}^{n}(\alpha\psi_j)e_j, \tag{32.12}$$

c'est-à-dire que le vecteur $\alpha\psi$ a pour composantes $\alpha\psi_j$.

Ainsi dans l'addition des vecteurs leurs composantes sont sommées et dans la multiplication du vecteur par un nombre ses composantes sont multipliées par ce nombre, en accord absolu avec les définitions plus concrètes (32.2), (32.3) de l'exemple 4. On peut donc tirer la conclusion que l'analyse de l'espace linéaire abstrait à n dimensions peut se ramener en fait à l'étude de l'espace vectoriel $\psi=\{\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n\}$.

Il faut souligner (cf. § 31) que les vecteurs de base $e_1, e_2, \ldots, e_n$ ne sont pour l'instant soumis à aucune autre condition que l'indépendance linéaire. En particulier, il n'est pas exigé que cette base soit orthonormée, car on n'a pas encore introduit dans cet espace les relations métriques permettant de définir les notions de longueur et d'orthogonalité des vecteurs.

§ 33. Espace euclidien à n dimensions

Pour introduire dans l'espace linéaire des relations métriques choisissons en qualité de grandeur principale le produit scalaire qui sera défini comme dans le paragraphe précédent de façon axiomatique.

Partant des propriétés (31.6) du produit scalaire usuel introduisons la notion de *produit scalaire* dans l'espace linéaire arbitraire comme d'un élément numérique (φ, ψ), qu'on fait correspondre aux vecteurs ψ et φ, possédant la propriété de linéarité en second argument (31.6a) :

$$(\varphi, \alpha\psi+\beta\chi)=\alpha(\varphi, \psi)+\beta(\varphi, \chi), \tag{33.1}$$

la propriété d'hermiticité analogue à (31.6b) :

$$(\varphi, \psi)=(\psi, \varphi)^* \tag{33.2}$$

et la propriété d'être défini positif :

$$(\psi, \psi)\geqslant 0, \quad \text{avec} \quad (\psi, \psi)=0 \quad \text{uniquement pour} \quad \psi=\theta. \tag{33.3}$$

L'espace linéaire à n dimensions dans lequel on a introduit le produit scalaire est dit *espace euclidien* à n dimensions.

Le produit scalaire dans l'espace vectoriel ordinaire se définit par la formule (31.5), dans l'espace de vecteurs $\psi=\{\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n\}$ de l'exemple 4 du paragraphe précédent, par la formule généralisant (31.16) :

$$(\varphi, \psi)=\varphi_1^*\psi_1+\varphi_2^*\psi_2+\ldots+\varphi_n^*\psi_n\equiv\sum_{j=1}^{n}\varphi_j^*\psi_j, \tag{33.4}$$

dans l'espace de fonctions continues, par la formule (10.2) Dans le cas général sa forme n'est pas concrétisée, elle se définit axiomatiquement par ses propriétés (33.1) à (33.3).

Notons que de ces propriétés découle une « antilinéarité » du produit scalaire en premier argument :

$$(\alpha\varphi+\beta\chi, \psi)=\alpha^*(\varphi, \psi)+\beta^*(\chi, \psi); \tag{33.5}$$

en particulier,

$$(\alpha\varphi, \psi)=\alpha^*(\varphi, \psi). \tag{33.6}$$

En effet,

$$(\alpha\varphi, \psi)=(\psi, \alpha\varphi)^*=[\alpha(\psi, \varphi)]^*=\alpha^*(\psi, \varphi)^*=\alpha^*(\varphi, \psi).$$

En outre, de (33.2) il découle la *nature réelle* du carré scalaire du vecteur :

$$(\psi, \psi)^*=(\psi, \psi). \tag{33.7}$$

C'est précisément cette circonstance qui impose la transformation dans le cas de grandeurs complexes de la propriété de commutativité (31.6b) du produit scalaire usuel. Si on l'avait laissée inchangée, le carré scalaire du vecteur serait généralement une grandeur complexe.

La condition d'hermiticité du produit scalaire aboutissant à (33.7) se dégage de l'exigence naturelle que la *norme* du vecteur ψ généralisant la longueur usuelle (31.7) et notée $\|\psi\|$ soit réelle (et positive) :

$$\|\psi\|=\sqrt{(\psi, \psi)}. \tag{33.8}$$

Il importe également de noter que par analogie avec (31.9) les vecteurs ψ et φ sont appelés *orthogonaux* si leur produit scalaire est nul, c'est-à-dire si $(\varphi, \psi)=0$.

Dans un espace linéaire arbitraire on ne peut donner la préférence à aucune des bases, toutes sont équivalentes. Dans l'espace euclidien il existe par contre des bases plus commodes, à savoir les bases orthonormées. Elles y jouent le même rôle que les systèmes de coordonnées cartésiennes en géométrie analytique.

On dira que dans l'espace euclidien à n dimensions les vecteurs e_1, $e_2, \ldots, e_n$ forment une base *orthonormée* s'ils sont linéairement indépendants (condition générale imposée à la base), orthogonaux deux à deux :

$$(e_j, e_k)=0 \quad \text{pour} \quad j\neq k, \tag{33.9a}$$

et la norme de chacun d'eux est égale à l'unité :

$$\|e_j\|\equiv\sqrt{(e_j, e_j)}=1 \quad \text{ou} \quad (e_j, e_j)=1. \tag{33.9b}$$

Les deux ensembles de relations (33.9) sont en général réunis en écrivant la condition d'orthonormalité de la base sous la forme

$$(e_j, e_k)=\delta_{jk}, \tag{33.10}$$

où δ_{jk} est le *symbole de Kronecker* (symbole diagonal) :

$$\delta_{jk}=\begin{cases}0, & j\neq k,\\ 1, & j=k.\end{cases} \tag{33.11}$$

Donnons un exemple simple. Il est clair que dans l'espace des vecteurs $\psi=\{\psi_1, \ldots, \psi_n\}$, introduit au § 32, la base formée par les vecteurs

$$e_1=(1, 0, 0, \ldots, 0), e_2=(0, 1, 0, \ldots, 0), \ldots, e_n=(0, 0, 0, \ldots, 1)$$

est orthonormée par rapport au produit scalaire (33.4).

Selon (32.8) tout vecteur ψ peut être décomposé suivant les vecteurs de base :

$$\psi=\sum_{j=1}^{n}\psi_j e_j. \tag{33.12}$$

Si la base est orthonormée, ce qui est toujours supposé dans la suite, les composantes ψ_j peuvent être écrites sous une forme explicite

$$\psi_j=(e_j, \psi). \tag{33.13}$$

Pour s'en convaincre il suffit de multiplier scalairement à gauche la décomposition (33.12) par le vecteur de base e_k, d'utiliser la propriété de linéarité (33.1) du produit scalaire et de tenir compte de la condition d'orthonormalité (33.10) de la base :

$$(e_k, \psi)=\left(e_k, \sum_{j=1}^{n}\psi_j e_j\right)=\sum_{j=1}^{n}\psi_j(e_k, e_j)=\sum_{j=1}^{n}\psi_j\delta_{kj}=\psi_k.$$

Ainsi dans l'espace euclidien tout vecteur ψ se définit de façon univoque par l'ensemble de nombres $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$ constituant ses *composantes* qui possèdent en même temps la signification de *projections* du vecteur sur les vecteurs de base [cf. à la discussion de la formule (31.15)].

Ayant en vue la décomposition (33.12), les propriétés de linéarité (33.1) et d'antilinéarité (33.5) ainsi que la condition d'orthonormalité (33.10) on peut représenter le produit scalaire de deux vecteurs ψ et φ sous la forme

$$(\varphi, \psi)=\left(\sum_{j=1}^{n}\varphi_j e_j, \sum_{k=1}^{n}\psi_k e_k\right)=\sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n}\varphi_j^*\psi_k(e_j, e_k)=\sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n}\varphi_j^*\psi_k\delta_{jk}=\sum_{j=1}^{n}\varphi_j^*\psi_j,$$

soit

$$(\varphi, \psi)=\sum_{j=1}^{n}\varphi_j^*\psi_j. \tag{33.14}$$

En particulier, la norme du vecteur ψ est

$$\|\psi\|=\sqrt{\sum_{j=1}^{n}\psi_j^*\psi_j}\equiv\sqrt{\sum_{j=1}^{n}|\psi_j|^2}. \tag{33.15}$$

On aboutit ainsi à la formule (33.4) pour un produit scalaire dans l'espace euclidien des vecteurs $\psi=\{\psi_1, \ldots, \psi_n\}$. Cela confirme une fois de plus le rôle particulier de cet espace, l'analyse de tout espace euclidien abstrait à n dimensions se traduisant en fin de compte à l'étude de l'espace dont les vecteurs sont un ensemble de n nombres complexes disposés dans un certain ordre. C'est pourquoi, en principe, l'espace euclidien à n dimensions aurait pu être immédiatement introduit comme un ensemble de

vecteurs de la forme (32.1) dans lequel les principales opérations algébriques sont définies par les formules (32.2), (32.3), les vecteurs nul et inverse de ψ ayant la forme (32.4) et (32.5) respectivement, tandis que le produit scalaire se définit par l'égalité (33.4). On n'a pas agit de la sorte uniquement parce que l'énoncé abstrait est le plus conforme aux applications ultérieures de la mécanique quantique.

Pour le développement de l'appareil mathématique utilisé en mécanique quantique il faut introduire encore une notion importante, celle de matrices à l'étude desquelles on passe maintenant.

§ 34. Algèbre matricielle

On appelle *matrice d'ordre* $m \times n$ un objet mathématique constituant un ensemble de $m \times n$ nombres (en général complexes) disposés dans un tableau rectangulaire de m lignes et n colonnes. Habituellement on représente les matrices de la façon suivante :

$$A \equiv (A)_{jk} \equiv (a_{jk}) = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix}.$$

Le premier et le second indice de l'*élément matriciel* a_{jk} indiquent respectivement le numéro de la ligne et de la colonne dans lesquelles est situé cet élément.

On n'aura dans la suite affaire qu'aux matrices des trois types suivants : aux matrices *carrées* d'ordre $n \times n$

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix},$$

dont le nombre de lignes est égal à celui des colonnes, aux *matrices colonnes* d'ordre $m \times 1$

$$\psi \equiv (\psi_j) = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_m \end{pmatrix},$$

composées seulement d'une colonne et aux matrices lignes d'ordre $1 \times n$

$$\tilde{\psi} \equiv (\tilde{\psi}_j) = (\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n),$$

ne comportant qu'une seule ligne. Les premières, comme on le verra plus bas, représenteront des opérateurs linéaires de l'espace euclidien, les secondes les vecteurs de cet espace (comme l'indique la notation ψ) et les dernières les vecteurs de l'espace dit conjugué.

La notion de matrice acquiert un contenu seulement après qu'on ait soumis ces objets à des opérations algébriques principales.

Les matrices sont dites *égales* quand elles ont même ordre et quand les éléments des matrices correspondantes sont égaux entre eux. Par exemple, l'égalité $A=B$ pour deux matrices de l'ordre 2×2 signifie que

$$a_{11}=b_{11}, \quad a_{12}=b_{12}, \quad a_{21}=b_{21}, \quad a_{22}=b_{22}.$$

La *somme* des matrices A et B est appelée la matrice $C\equiv A+B$ dont l'élément d'indices j et k est égal à la somme des éléments des matrices A et B de mêmes indices :

$$c_{jk}=a_{jk}+b_{jk}.$$

Il est clair que l'addition n'est définie que pour des matrices de même ordre et on obtient comme résultat une matrice de cet ordre.

On appelle *produit de la matrice A par le nombre α* la matrice $C\equiv\alpha A$ dont l'élément d'indices j et k est égal au produit de l'élément de la matrice A de mêmes indices par le nombre α :

$$c_{jk}=\alpha a_{jk}.$$

Il est évident que le produit de la matrice par un nombre donne une matrice du même ordre.

On laisse au lecteur en qualité d'exercice simple le soin de démontrer que

$$2\begin{pmatrix}1 & 2\\ 3 & 4\end{pmatrix}+3\begin{pmatrix}-2 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}-5\begin{pmatrix}-2 & 7\\ -4 & 0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}6 & -31\\ -14 & 5\end{pmatrix}.$$

Le produit des matrices est une opération beaucoup plus compliquée et de prime abord la définition donnée ci-dessous paraît un peu artificielle. On la justifiera plus bas au cours de l'étude du lien des matrices avec les opérateurs linéaires. Le produit de la matrice A d'ordre $m\times n$ par la matrice B d'ordre $n\times l$ est une matrice $C\equiv AB$ d'ordre $m\times l$ dont l'élément d'indices i et j est égal à la somme des produits de tous les éléments de la i-ième ligne de la matrice A par les éléments correspondants de la j-ième colonne de la matrice B :

$$c_{ij}=\sum_{k=1}^{n} a_{ik}b_{kj}\begin{pmatrix}i=1, 2, \ldots, m,\\ j=1, 2, \ldots, l\end{pmatrix}. \tag{34.1}$$

Ainsi le produit des matrices n'est défini que dans le cas où le nombre de colonnes de la matrice A est égal au nombre de lignes de la matrice B.

Appliquons cette définition générale au produit des matrices des trois types mentionnés.

Le produit de deux matrices carrées d'ordre $n\times n$ donne une matrice carrée de même ordre; symboliquement :

En particulier, pour les matrices d'ordre 2×2 on a

$$(AB)_{jk}=\begin{pmatrix}a_{11} & a_{12}\\ a_{21} & a_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}b_{11} & b_{12}\\ b_{21} & b_{22}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}a_{11}b_{11}+a_{12}b_{21} & a_{11}b_{12}+a_{12}b_{22}\\ a_{21}b_{11}+a_{22}b_{21} & a_{21}b_{12}+a_{22}b_{22}\end{pmatrix},$$

alors qu'en multipliant les mêmes matrices dans l'ordre inverse il vient

$$(BA)_{jk}=\begin{pmatrix}b_{11} & b_{12}\\ b_{21} & b_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_{11} & a_{12}\\ a_{21} & a_{22}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}b_{11}a_{11}+b_{12}a_{21} & b_{11}a_{12}+b_{12}a_{22}\\ b_{21}a_{11}+b_{22}a_{21} & b_{21}a_{12}+b_{22}a_{22}\end{pmatrix}.$$

Il en découle que le produit des matrices est en général non commutatif :

$$AB\neq BA.$$

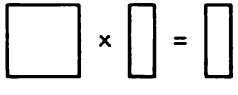
On propose au lecteur de vérifier cette proposition sur un exemple numérique simple :

$$\begin{pmatrix}3 & 4\\ -2 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 2\\ 2 & 5\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}11 & 26\\ -4 & -9\end{pmatrix},$$

mais

$$\begin{pmatrix}1 & 2\\ 2 & 5\end{pmatrix}\begin{pmatrix}3 & 4\\ -2 & -1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-1 & 2\\ -4 & 3\end{pmatrix}.$$

D'après la définition générale (32.1) la matrice carrée d'ordre $n\times n$ peut être multipliée à droite par la matrice colonne d'ordre $n\times 1$ et on obtient de nouveau une matrice colonne de même ordre :



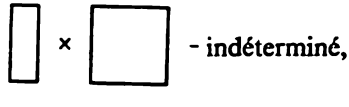
Cette règle permet en particulier d'écrire le système de n équations algébriques linéaires

$$\left.\begin{aligned}&a_{11}\psi_1+a_{12}\psi_2+\ldots+a_{1n}\psi_n=\varphi_1,\\ &a_{21}\psi_1+a_{22}\psi_2+\ldots+a_{2n}\psi_n=\varphi_2,\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ &a_{n1}\psi_1+a_{n2}\psi_2+\ldots+a_{nn}\psi_n=\varphi_n\end{aligned}\right\} \qquad (34.2)$$

aux inconnues $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$ et aux nombres donnés $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$ sous forme d'une simple équation matricielle

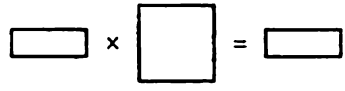
$$A\psi=\varphi. \qquad (34.3)$$

D'un autre côté, d'après (34.1) le produit de la matrice carrée à droite par la matrice colonne est indéterminé :

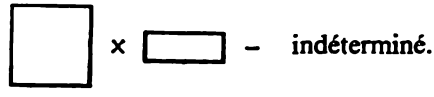


ce qui souligne d'autant plus la non-commutativité du produit des matrices.

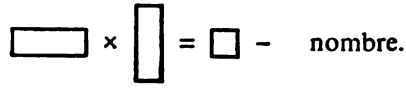
La situation est en un certain sens inverse pour le produit de la matrice carrée par la matrice ligne. Ici on a le produit



mais le produit de la matrice carrée à gauche par la matrice ligne est indéterminé :



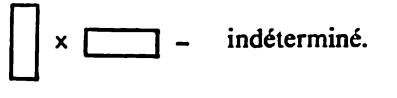
Il nous reste à examiner le produit de la matrice ligne par la matrice colonne. Si l'ordre de la première est $1 \times n$ et de la seconde $n \times 1$, alors selon la règle générale (32.1) on aura pour produit une matrice carrée d'ordre 1×1, autrement dit un nombre ordinaire :



Par exemple,

$$(5, 2, -3)\begin{pmatrix} 2 \\ -1 \\ 4 \end{pmatrix} = 5 \cdot 2 + 2 \cdot (-1) + (-3) \cdot 4 = -4.$$

Dans tous les autres cas ce produit n'a pas de sens. Cela concerne, en particulier, le produit de la matrice colonne par la matrice ligne



Parmi les matrices carrées un rôle important sera tenu dans la suite par les matrices *diagonales* où seuls les éléments de même indice sont différents de zéro :

$$(A)_{jk} = \begin{pmatrix} a_{11} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_{22} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & a_{nn} \end{pmatrix}.$$

Parmi les matrices diagonales un rôle important sera assigné à la matrice

unité I où tous les éléments non diagonaux sont nuls et les éléments diagonaux égaux à l'unité :

$$\mathrm{I} \equiv (\mathrm{I})_{jk} \equiv (\delta_{jk}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \dots 0 \\ 0 & 1 \dots 0 \\ \dots & \dots \\ 0 & 0 \dots 1 \end{pmatrix}.$$

La matrice unité coïncide avec le symbole de Kronecker (diagonal) (33.11) introduit au paragraphe précédent. Notons enfin la matrice *nulle* Θ dont tous les éléments sont nuls. Il est évident que pour toute matrice carrée d'ordre correspondant on a les relations

$$\mathrm{I}A = A\mathrm{I} = A \tag{34.4}$$

et

$$\Theta A = A\Theta = \Theta. \tag{34.5}$$

D'une matrice donnée A on peut déduire d'autres matrices.

La matrice $\tilde{A}$ obtenue de A par remplacement des lignes par les colonnes est appelée la *transposée* de A :

$$(\tilde{A})_{jk} = (A)_{kj}. \tag{34.6}$$

Si A est de l'ordre $m \times n$, l'ordre de $\tilde{A}$ est $n \times m$. En particulier, la matrice ligne est la transposée de la matrice colonne formée des mêmes éléments. C'est justement en quoi trouve sa justification la notation $\tilde{\psi}$ introduite plus haut pour les matrices lignes. Si $\tilde{A} = A$, la matrice A est dite *symétrique*.

En passant dans la matrice A à des éléments complexes conjugués sans modifier leur position on obtient la matrice A^* *complexe conjuguée* de A :

$$(A^*)_{jk} \equiv [(A)_{jk}]^*. \tag{34.7}$$

Les ordres des matrices A et A^* coïncident. Si $A^* = A$, la matrice A est *réelle*, car tous ses éléments le sont.

La matrice A^+ obtenue de A par transposition suivie de conjugaison complexe (ou inversement) est dite conjuguée hermitienne de A

$$(A^+)_{jk} = [(\tilde{A})_{jk}]^* = [(A)_{kj}]^*. \tag{34.8}$$

Si A a l'ordre $m \times n$, l'ordre de A^+ est $n \times m$. En particulier, à la matrice colonne

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_n \end{pmatrix}$$

correspond la matrice ligne conjuguée hermitienne :

$$\psi^+ = (\psi_1^*, \psi_2^*, \dots, \psi_n^*). \tag{34.9}$$

Le produit de ces matrices est

$$\varphi^+\psi=\varphi_1^*\psi_1+\varphi_2^*\psi_2+\ldots+\varphi_n^*\psi_n\equiv\sum_{j=1}^{n}\varphi_j^*\psi_j. \tag{34.10}$$

Si $A^+=A$, la matrice A est dite *hermitienne* ou *auto-conjuguée*. Ce sont justement ces matrices qui se rencontrent le plus souvent en mécanique quantique. Il est facile de constater que les matrices hermitiennes possèdent des éléments diagonaux réels.

Enfin la matrice A^{-1} jouissant de la propriété

$$AA^{-1}=\mathrm{I} \tag{34.11}$$

est dite matrice *inverse* de A. On démontre en algèbre que pour toute matrice carrée dont le déterminant n'est pas nul il existe une matrice inverse et on donne une règle permettant de la retrouver. On ne s'arrêtera pas sur ces questions.

Notons que la matrice unité est la matrice la plus symétrique en ce sens que pour elle

$$\mathrm{I}^{-1}=\tilde{\mathrm{I}}=\mathrm{I}^*=\mathrm{I}^+=\mathrm{I}, \tag{34.12}$$

c'est-à-dire qu'elle est l'inverse d'elle-même, symétrique, réelle et hermitienne.

En conclusion de ce paragraphe on donnera pour le produit des matrices les quatre relations suivantes faciles à vérifier :

$$(AB)^{-1}=B^{-1}A^{-1},\quad \widetilde{AB}=\tilde{B}\tilde{A},\quad (AB)^*=A^*B^*,\quad (AB)^+=B^+A^+. \tag{34.13}$$

En effet,

$$(AB)(B^{-1}A^{-1})=A(BB^{-1})A^{-1}=AIA^{-1}=AA^{-1}=\mathrm{I},$$

comme cela doit se produire pour l'inverse de la matrice AB. Puis

$$(\widetilde{AB})_{jk}=(AB)_{kj}=\sum_l A_{kl}B_{lj}=\sum_l(\tilde{A})_{lk}(\tilde{B})_{jl}=\sum_l(\tilde{B}_{jl})(\tilde{A})_{lk}=(\tilde{B}\tilde{A})_{jk},$$

d'où découle la seconde égalité. La troisième relation se vérifie de façon élémentaire et la dernière est tout simplement la conséquence de la seconde et de la troisième égalité.

§ 35. Notations de Dirac

Revenons maintenant à l'étude de l'espace euclidien à n dimensions. On a vu au § 33 que tout vecteur ψ peut être défini de façon univoque par toutes ses composantes dans une base fixée. Il est commode de disposer ces composantes en colonne en écrivant le vecteur ψ sous forme de matrice colonne

$$\psi=\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \vdots\\ \psi_n\end{pmatrix}. \tag{35.1}$$

Introduisons de façon formelle l'espace *conjugué* de vecteurs ψ^+ qu'on obtient à partir de ψ par conjugaison hermitienne [voir (34.9)], c'est-à-dire constituant des matrices lignes

$$\psi^+=(\psi_1^*,\ \psi_2^*,\ \ldots,\ \psi_n^*). \tag{35.2}$$

De cette définition il découle que

$$(\alpha\psi)^+=\alpha^*\psi^+, \tag{35.3}$$

où α est un nombre complexe.

En se souvenant maintenant de la règle (34.10) définissant le produit de la matrice ligne par la matrice colonne qui est sa conjuguée hermitienne on peut écrire sous forme abrégée la formule (33.14) pour le produit scalaire des vecteurs ψ et φ en notations matricielles :

$$(\varphi,\ \psi)=\varphi^+\psi. \tag{35.4}$$

La relation (35.3) se transforme alors en la propriété d'antilinéarité (33.6) du produit scalaire en premier argument.

Dirac a proposé un système de notations particulièrement commode qui simplifie énormément la démonstration de différentes propositions mathématiques. On s'en servira dans la suite en ne faisant appel à la symbolique usuelle qu'à titre de comparaison.

Ainsi, suivant Dirac notons

$$\psi\equiv|\psi\rangle,\quad \psi^+\equiv\langle\psi| \tag{35.5}$$

et appelons $|\psi\rangle$ *vecteur ket* et $\langle\psi|$ *vecteur bra* (de l'anglais *bracket* qui veut dire « crochet »). Selon (35.1), (35.2) ces deux types de vecteurs sont liés formellement par l'opération de conjugaison hermitienne :

$$\langle\psi|=|\psi\rangle^+,\quad |\psi\rangle=\langle\psi|^+. \tag{35.6}$$

On doit souligner que le vecteur ket et le vecteur bra appartiennent à des espaces différents, de sorte qu'ils ne peuvent s'additionner l'un à l'autre.

Toutefois au moyen des symboles introduits on peut tout de même faire des constructions plus compliquées parmi lesquelles les plus simples sont les objets de cinq types suivants :

$$|\psi\rangle;\quad \langle\psi|;\quad \langle\varphi|\psi\rangle;\quad |\varphi\rangle\langle\psi|;\quad |\varphi\rangle|\psi\rangle.$$

Le premier est le vecteur ket mentionné ou le vecteur de l'espace euclidien à n dimensions, le second le vecteur bra ou le vecteur de l'espace conjugué.

Etablissons le contenu du troisième objet. Selon les notations (35.6) le symbole $\langle\varphi|\psi\rangle$ (on laisse tomber le second trait à l'intérieur pour abréger) représente le produit $\varphi^+\psi$. Tenant maintenant compte de (35.4) on voit que $\langle\varphi|\psi\rangle$ est tout simplement un nombre, le produit scalaire des vecteurs φ et ψ :

$$\langle\varphi|\psi\rangle\equiv(\varphi,\ \psi). \tag{35.7}$$

En particulier, avec ces notations la norme du vecteur ψ s'écrit comme

$$\|\psi\| = \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}. \tag{35.8}$$

La signification du symbole $|\varphi\rangle\langle\psi|$ sera éclaircie au paragraphe suivant, quant aux grandeurs de la forme $|\varphi\rangle\,|\psi\rangle$ on ne s'y arrêtera pas. Quoiqu'elles jouent un rôle important aussi bien en mathématiques qu'en mécanique quantique, les objets de ce genre ne se rencontreront pas dans cet ouvrage.

Introduisons dans l'espace des vecteurs ket et bra des bases orthonormées *adaptées*, c'est-à-dire les ensembles de vecteurs de base qui se déduisent l'un de l'autre par conjugaison hermitienne. Ces vecteurs de base unités seront tout simplement désignés par $|1\rangle$, $|2\rangle$, ..., $|n\rangle$ et $\langle 1|, \langle 2|, \ldots, \langle n|$ respectivement. Alors la condition d'orthonormalité de la base s'écrira sous la forme

$$\langle j|k\rangle = \delta_{jk}. \tag{35.9}$$

Les vecteurs $|\psi\rangle$ et $\langle\psi|$ peuvent être décomposés suivant leurs bases

$$|\psi\rangle = \sum_{j=1}^{n} \psi_j |j\rangle; \quad \langle\psi| = \sum_{j=1}^{n} \bar{\psi}_j \langle j|. \tag{35.10}$$

Multipliant la première décomposition à gauche par $\langle k|$ et la seconde à droite par $|k\rangle$ on trouve de façon absolument analogue à la déduction de (33.13)

$$\psi_j = \langle j|\psi\rangle \tag{35.11}$$

et

$$\bar{\psi}_k = \langle\psi|k\rangle = \langle k|\psi\rangle^* = \psi_k^*,$$

soit

$$\bar{\psi}_j = \psi_j^*. \tag{35.12}$$

Les ensembles des nombres ψ_i et $\bar{\psi}_i$ constituent des collections de composantes des vecteurs $|\psi\rangle$ et $\langle\psi|$ respectivement et les définissent de façon univoque.

Profitant des expressions obtenues pour les composantes des vecteurs $|\psi\rangle$ et $\langle\psi|$ on peut écrire leurs décompositions (35.10) sous la forme

$$|\psi\rangle = \sum_{j=1}^{n} |j\rangle\langle j|\psi\rangle \tag{35.13a}$$

et

$$\langle\psi| = \sum_{j=1}^{n} \langle\psi|j\rangle\langle j|. \tag{35.13b}$$

On reviendra à l'interprétation de ces résultats au paragraphe suivant.

§ 36. Opérateurs linéaires de l'espace euclidien

On a introduit au § 7 la notion générale d'opérateur sous forme d'une règle déterminée F au moyen de laquelle on obtient à partir d'un certain objet mathématique ψ un autre objet φ de même espèce. Dans le chapitre

précédent le rôle de ces objets était joué par les fonctions complexes d'un nombre donné de variables réelles indépendantes.

Maintenant on entendra par *opérateur* F la règle d'après laquelle à chaque vecteur ψ de l'espace euclidien à n dimensions on fait correspondre un vecteur φ du même espace. Utilisant les notations de Dirac écrivons

$$|\varphi\rangle = F|\psi\rangle \tag{36.1}$$

(on laissera maintenant tomber le signe $\frown$ au-dessus de l'opérateur).

D'après (7.3) l'opérateur F est dit *linéaire* s'il satisfait à l'exigence

$$F(\alpha|\psi\rangle + \beta|\varphi\rangle) = \alpha(F|\psi\rangle) + \beta(F|\varphi\rangle) \tag{36.2}$$

pour tout couple de vecteurs $|\psi\rangle$ et $|\varphi\rangle$ et de nombres complexes α et β. Comme il a été dit au § 14, la condition de linéarité des opérateurs en mécanique quantique est imposée par le principe de superposition.

Exemples

1. Examinons l'opérateur I qui à tout vecteur $|\psi\rangle$ fait correspondre le même vecteur :

$$\mathrm{I}|\psi\rangle = |\psi\rangle. \tag{36.3}$$

Cet opérateur est dit *unitaire* ou identique; il est linéaire.

2. On appelle opérateur nul l'opérateur Θ qui fait correspondre à chaque vecteur le vecteur nul :

$$\Theta|\psi\rangle = |\theta\rangle. \tag{36.4}$$

3. Soient un vecteur quelconque $|\psi\rangle$ de composantes $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$ (matrice colonne ψ) et une matrice carrée A d'ordre $n \times n$. Déterminons le vecteur $|\varphi|$ de composantes $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$ définies par les égalités

$$\left.\begin{aligned} \varphi_1 &= a_{11}\psi_1 + a_{12}\psi_2 + \ldots + a_{1n}\psi_n, \\ \varphi_2 &= a_{21}\psi_1 + a_{22}\psi_2 + \ldots + a_{2n}\psi_n, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \varphi_n &= a_{n1}\psi_1 + a_{n2}\psi_2 + \ldots + a_{nn}\psi_n \end{aligned}\right\}$$

ou en abrégé

$$\varphi_j = \sum_{k=1}^{n} a_{jk}\psi_k. \tag{36.5}$$

En notations matricielles on peut écrire

$$\varphi = A\psi. \tag{36.5'}$$

C'est ainsi que chaque matrice d'ordre $n \times n$ définit un certain opérateur de l'espace euclidien à n dimensions. Il est clair qu'un tel opérateur est linéaire. Au paragraphe suivant on montrera qu'inversement, à chaque opérateur linéaire de l'espace euclidien à n dimensions correspond une certaine matrice carrée d'ordre $n \times n$. Cela explique justement l'importance du rôle que jouent les matrices dans de nombreuses constructions mathématiques.

4. Revenons maintenant à la construction $|\varphi\rangle\langle\psi|$ introduite au paragraphe précédent. En adjoignant formellement à droite de ce symbole un vecteur ket quelconque $|\chi\rangle$, on obtient $|\varphi\rangle\langle\psi|\chi\rangle$. Les deux derniers facteurs donnent le nombre $\langle\psi|\chi\rangle$, et il apparaît un nouveau vecteur ket proportionnel à $|\varphi\rangle$. De façon analogue, en adjoignant à $|\varphi\rangle\langle\psi|$ à gauche un vecteur bra quelconque $\langle\chi|$, on obtiendra un nouveau vecteur bra proportionnel à $\langle\psi|$. Donc $|\varphi\rangle\langle\psi|$ est un *opérateur* (linéaire) qui agit à droite sur le vecteur ket en lui faisant correspondre un nouveau vecteur ket et agissant à gauche sur le vecteur bra lui fait correspondre un nouveau vecteur bra.

5. L'étude qu'on vient de réaliser permet d'obtenir une représentation fort utile de l'opérateur unitaire. Tenant compte de sa définition (36.3) on peut récrire identiquement la décomposition (35.13a) du vecteur ket $|\psi\rangle$ quelconque suivant une base orthonormée sous la forme

$$\mathrm{I}|\psi\rangle=\sum_{j=1}^{n}|j\rangle\langle j|\psi\rangle.$$

En vertu de la nature arbitraire du vecteur $|\psi\rangle$ il s'ensuit que

$$\mathrm{I}=\sum_{j=1}^{n}|j\rangle\langle j|. \tag{36.6}$$

Cette relation est fondamentale et sera utilisée à maintes reprises dans la suite. Elle porte le nom de *condition de complétude* de la base orthonormée.

En qualité d'exemple simple appliquons cette condition au carré de la norme du vecteur $|\psi\rangle$:

$$||\psi||^2=\langle\psi|\psi\rangle\equiv\langle\psi|\mathrm{I}|\psi\rangle=\sum_{j=1}^{n}\langle\psi|j\rangle\langle j|\psi\rangle=\sum_{j=1}^{n}\psi_j^*\psi_j=\sum_{j=1}^{n}|\psi_j|^2,$$

et on aboutit immédiatement à la formule (33.15).

Aux opérateurs linéaires on peut appliquer de façon naturelle les principales opérations de l'algèbre. En complète analogie avec les formules (7.4) à (7.6) du chapitre précédent énonçons les définitions suivantes.

On appelle *somme* des opérateurs F et G l'opérateur $F+G$ qui à chaque vecteur $|\psi\rangle$ fait correspondre le vecteur $F|\psi\rangle+G|\psi\rangle$:

$$(F+G)|\psi\rangle=(F|\psi\rangle)+(G|\psi\rangle). \tag{36.7}$$

Le *produit* de l'opérateur F par le nombre α est appelé l'opérateur αF transformant le vecteur $|\psi\rangle$ en le vecteur $\alpha(F|\psi\rangle)$:

$$(\alpha F)|\psi\rangle=\alpha(F|\psi\rangle). \tag{36.8}$$

Le *produit des opérateurs* F et G est un opérateur FG dont l'action est équivalente à l'application successive au vecteur $|\psi\rangle$ d'abord de l'opérateur G, puis de l'opérateur F :

$$(FG)|\psi\rangle=F(G|\psi\rangle). \tag{36.9}$$

Il importe que le produit des opérateurs soit dans le cas général *non commutatif* :

$$FG\neq GF. \tag{36.10}$$

Cela découle déjà des exemples donnés au § 7, ainsi que du fait que les matrices carrées, selon l'exemple 3, définissent certains opérateurs linéaires, et le produit des matrices n'est pas commutatif.

Jusque-là on a considéré les opérateurs (à l'exclusion de l'exemple 4) agissant dans un espace euclidien des vecteurs ket. On peut également introduire des opérateurs agissant dans l'espace conjugué des vecteurs bra. Donnons les définitions correspondantes qui jouent en mécanique quantique un rôle fondamental.

Supposons que dans l'espace des vecteurs ket agit l'opérateur F :

$$|\chi\rangle = F|\psi\rangle. \tag{36.11}$$

Introduisons l'opérateur F^+ qui agit dans l'espace conjugué en faisant correspondre au vecteur bra $\langle\psi|$ associé à $|\psi\rangle$ le vecteur bra $\langle\chi|$ associé à $|\chi\rangle$:

$$\langle\chi| = \langle\psi|F^+. \tag{36.12}$$

L'opérateur F^+ sera appelé opérateur *adjoint* de F. Par définition, l'opérateur adjoint agit sur les vecteurs bra à droite.

Multipliant (36.11) à gauche par $\langle\varphi|$ et (36.12) à droite par $|\varphi\rangle$ et rapprochant les premiers membres qui sont complexes conjugués l'un de l'autre en vertu de l'hermiticité du produit scalaire, on aboutit à la propriété principale de l'opérateur adjoint

$$\langle\psi|F^+|\varphi\rangle^* = \langle\varphi|F|\psi\rangle, \tag{36.13}$$

qui peut être prise pour sa définition.

Etablissons maintenant le lien avec les symboles usuels. Pour cela notons auparavant que l'expression de la forme $\langle\varphi|F|\psi\rangle$ sera toujours comprise de la façon suivante : sur le vecteur ψ s'applique à gauche l'opérateur F et le vecteur obtenu est multiplié scalairement à gauche par φ. Donc, en notations usuelles (36.13) s'écrit comme suit :

$$(\psi, F^+\varphi)^* = (\varphi, F\psi) \quad \text{ou} \quad (F^+\varphi, \psi) = (\varphi, F\psi). \tag{36.14}$$

Par exemple, si l'opérateur F agit dans un espace de fonctions complexes $\psi(x_1, x_2, \ldots, x_N)$, où le produit scalaire est défini par la formule

$$(\varphi, \psi) = \int \varphi^* \psi \, dX$$

($dX \equiv dx_1\, dx_2, \ldots, dx_N$), alors (36.14) est équivalent à l'égalité

$$\int (F^+\varphi)^* \psi \, dX = \int \varphi^* (F\psi)\, dX,$$

et on revient à la définition de l'opérateur adjoint (9.1) introduite au chapitre précédent.

Il est facile de voir que

$$(\alpha F)^+ = \alpha^* F^+, \quad (F_1 + F_2)^+ = F_1^+ + F_2^+,$$
$$(F_1 F_2)^+ = F_2^+ F_1^+, \quad (F^+)^+ = F. \tag{36.15}$$

On propose au lecteur en qualité d'exercice utile de vérifier ces propositions en se servant de la relation (36.13), des propriétés principales des opérateurs linéaires et des propriétés du produit scalaire.

On voit ainsi que l'opération de conjugaison est formellement applicable aussi bien aux nombres (pour lesquels elle se réduit à la conjugaison complexe) qu'aux vecteurs de deux types [formules (35.6)] et aux opérateurs. Cela pris en compte ainsi que les propriétés de conjugaison des opérateurs (36.13), (36.15), énonçons la règle importante suivante de passage d'une certaine relation donnée à sa conjuguée :

1) faisons correspondre à tous les nombres leurs complexes conjugués, à tous les vecteurs ket des vecteurs bra et, inversement, à tous les opérateurs leurs conjugués;

2) inversons l'ordre de succession des vecteurs et des opérateurs.

Si $F^+=F$, l'opérateur F est dit *auto-adjoint* ou *hermitien*. De (36.13) découle la propriété principale suivante de l'opérateur hermitien :

$$\langle\varphi|F|\psi\rangle=\langle\psi|F|\varphi\rangle^*. \tag{36.16}$$

Comme il a été répété à maintes reprises, les opérateurs hermitiens ont une très grande importance en mécanique quantique.

Pour l'opérateur $F=\lambda I$, où I est l'opérateur unitaire et λ le nombre complexe (36.3), tout vecteur $|\psi\rangle$ satisfait à la relation $F|\psi\rangle=\lambda|\psi\rangle$. Il existe toutefois des opérateurs pour lesquels cette égalité n'est vérifiée pour aucun vecteur $|\psi\rangle$ différent du vecteur nul. A tire d'exemple on peut donner l'opérateur de l'espace à deux dimensions, qui fait tourner tous les vecteurs du plan d'un angle fixé relativement au centre donné.

Introduisons la définition suivante dont l'importance a été déjà montrée au chapitre précédent. Le vecteur $|f\rangle\neq|\theta\rangle$ satisfaisant à l'équation

$$F|f\rangle=f|f\rangle \quad \text{ou} \quad (F-f\mathrm{I})|f\rangle=|\theta\rangle \tag{36.17}$$

est appelé *vecteur propre* de l'opérateur F et le nombre f, *valeur propre* de cet opérateur associée au vecteur propre considéré. De plus, suivant Dirac, on note pour abréger les valeurs propres et les vecteurs propres correspondants par la même lettre f. La nature vectorielle de telle ou telle grandeur trouve son expression dans le fait que son symbole est inséré entre des crochets $|\ \rangle$ ou $\langle\ |$.

Si à la valeur propre donnée f correspond (au facteur près) un vecteur propre $|f\rangle$, elle est dite *simple* ou *non dégénérée*. Si, au contraire, à la valeur propre f correspondent plusieurs vecteurs propres $|f^{(1)}\rangle$, $|f^{(2)}\rangle$, ..., $|f^{(m)}\rangle$ linéairement indépendants, on parle alors de valeurs *multiples* ou *dégénérées*. Dans ce cas, le nombre maximal m de vecteurs indiqués est la *multiplicité* ou le *degré de dégénérescence*.

Il est important de noter que tous les vecteurs propres ne sont définis qu'au facteur numérique près : si $|f\rangle$ est le vecteur propre de l'opérateur F de valeur propre f, alors $\alpha|f\rangle$ pour tout nombre complexe α sera également un vecteur propre de même valeur propre. En effet,

$$F(\alpha|f\rangle)=\alpha(F|f\rangle|)=\alpha(f|f\rangle)=\alpha f|f\rangle=f(\alpha|f\rangle).$$

Un tel arbitraire permet de nous limiter à l'examen des seuls vecteurs propres *normés* : si le vecteur donné $|f\rangle$ n'est pas normé, en le multipliant par le nombre $1/\|f\|$ on le transforme en un vecteur dont la norme est égale à l'unité.

Exercice. Supposons qu'à la valeur propre dégénérée f appartiennent des vecteurs propres $|f^{(1)}\rangle$, $|f^{(2)}\rangle$, ..., $|f^{(m)}\rangle$ linéairement indépendants. Montrer que toute combinaison linéaire de ces vecteurs est également un vecteur propre de l'opérateur de même valeur propre f.

Arrêtons-nous maintenant sur les propriétés importantes pour la mécanique quantique des valeurs propres et des vecteurs propres des opérateurs hermitiens.

Ecrivons l'équation (36.17) pour deux valeurs propres quelconques f et f' de l'opérateur F :

$$F|f\rangle=f|f\rangle,$$
$$F|f'\rangle=f'|f'\rangle,$$

et utilisant la règle énoncée plus haut, passons de la première équation à sa conjuguée :

$$\langle f|F=f^*\langle f|,$$
$$F|f'\rangle=f'|f'\rangle \tag{36.18}$$

(dans la première ligne on a tenu compte de l'hermiticité de l'opérateur : $F^+=F$). Multipliant la première équation (36.18) à droite par $|f'\rangle$ et la seconde à gauche par $\langle f|$ et soustrayant on trouve

$$0=(f^*-f')\langle f|f'\rangle. \tag{36.19}$$

Posant ici $|f'\rangle=|f\rangle$, il vient

$$(f^*-f)\langle f|f\rangle=0,$$

d'où, comme $\langle f|f\rangle\neq 0$,

$$f^*=f. \tag{36.20}$$

Donc, toutes les valeurs propres de l'opérateur hermitien sont *réelles* (cf. le résultat du § 9).

Substituant maintenant dans (36.19) f' à f^*, on aboutit à l'égalité

$$(f-f')\langle f|f'\rangle=0,$$

d'où

$$\langle f|f'\rangle=0 \quad \text{pour} \quad f\neq f'. \tag{36.21}$$

Ainsi donc, les vecteurs propres de l'opérateur hermitien appartenant à des valeurs propres différentes sont *mutuellement orthogonaux* (cf. le résultat du § 10).

Notons que la grande simplicité de la démonstration fournie est liée à l'utilisation des notations de Dirac. Leur avantage s'avérera encore plus grand au paragraphe suivant.

Les vecteurs propres linéairement indépendants associés à la valeur propre dégénérée ne sont pas automatiquement orthogonaux. Toutefois,

en utilisant le procédé absolument analogue à celui examiné au § 11 on peut toujours choisir des combinaisons linéaires déjà mutuellement orthogonales. Ainsi donc, *tous* les vecteurs propres de l'opérateur hermitien peuvent être considérés comme orthogonaux. De plus, la remarque faite antérieurement permet de choisir ceux d'entre eux qui sont aussi normés.

On démontre en algèbre linéaire que tout opérateur hermitien agissant dans un espace euclidien à n dimensions possède exactement n vecteurs linéairement indépendants. En les choisissant mutuellement orthogonaux et normés on peut les utiliser à la construction d'une base orthonormée dans l'espace considéré. Ses vecteurs unitaires satisferont aux relations

$$\langle f'|f''\rangle=\delta_{f'f''} \tag{36.22}$$

et à la condition de complétude

$$\sum_{f=1}^{n}|f\rangle\langle f|=\mathrm{I}. \tag{36.23}$$

Comme il apparaîtra des applications physiques ultérieures, ce genre de bases naturelles générées par différents opérateurs hermitiens jouent un rôle fondamental en mécanique quantique.

§ 37. Représentation matricielle des opérateurs linéaires

Au début du § 36 (exemple 3) on a vu que chaque matrice d'ordre $n\times n$ définit un certain opérateur linéaire agissant dans l'espace euclidien à n dimensions. Démontrons maintenant qu'inversement, dans la base donnée à chaque opérateur linéaire F correspond dans l'espace euclidien à n dimensions une certaine matrice carrée d'ordre $n\times n$.

Ainsi soit donné dans cet espace une base orthonormée $|1\rangle, |2\rangle, \ldots$ $\ldots, |n\rangle$, de sorte que tout vecteur $|\psi\rangle$ y est défini par ses composantes (35.11)

$$\psi_j=\langle j|\psi\rangle. \tag{37.1}$$

Appliquons à ce vecteur l'opérateur F :

$$|\varphi\rangle=F|\psi\rangle.$$

Multipliant les deux membres à gauche par $\langle j|$ et utilisant la condition de complétude (36.6), on trouve

$$\langle j|\varphi\rangle\equiv\varphi_j=\langle j|F|\psi\rangle=\langle j|F\mathrm{I}|\psi\rangle=\sum_{k=1}^{n}\langle j|F|k\rangle\langle k|\psi\rangle\equiv\sum_{k=1}^{n}f_{jk}\psi_k,$$

soit

$$\varphi_j=\sum_{k=1}^{n}f_{jk}\psi_k. \tag{37.2}$$

L'ensemble de grandeurs

$$f_{jk}=\langle j|F|k\rangle \tag{37.3}$$

constitue une matrice carrée : la matrice de l'opérateur F dans la base

donnée. Cette matrice associée à l'opérateur F définit de façon univoque les composantes du vecteur $|\varphi\rangle = F|\psi\rangle$ suivant les composantes du vecteur initial $|\psi\rangle$, ce qui démontre notre assertion. Notons que la démonstration correspondante dans les notations usuelles est rébarbative et fastidieuse.

Ainsi donc, tenant compte également de l'exemple 3 du § 36 on aboutit au résultat important suivant : *l'ensemble de tous les opérateurs linéaires agissant dans l'espace euclidien à n dimensions se trouve en correspondance biunivoque avec l'ensemble de toutes les matrices carrées d'ordre $n \times n$.* En d'autres termes, à chaque opérateur linéaire selon la formule (37.3) correspond de façon univoque dans la base donnée une certaine matrice carrée et, réciproquement, à chaque matrice carrée, d'après la formule (37.2), correspond de façon univoque un certain opérateur linéaire. Ce théorème définit pratiquement le rôle que jouent les matrices dans l'algèbre linéaire et ses applications physiques.

En particulier, utilisant la définition de l'opérateur unitaire ainsi que la condition d'orthonormalité de la base, on trouve pour sa matrice

$$(\mathrm{I})_{jk} = \langle j|\mathrm{I}|k\rangle = \langle j|k\rangle = \delta_{jk}.$$

De façon analogue, on obtient pour l'opérateur nul

$$(\Theta)_{jk} = \langle j|\Theta|k\rangle = \langle j|\Theta\rangle = 0.$$

Ainsi à l'opérateur unitaire et à l'opérateur nul correspondent des matrices unité et nulle respectivement. Il est évident que la réciproque est également juste.

Soient deux opérateurs F_1 et F_2. Formons les opérateurs

$$F' = F_1 + F_2, \quad F'' = \alpha F_1, \quad F''' = F_1 F_2.$$

Utilisant la linéarité du produit scalaire et la condition de complétude de la base il vient :

$$\langle j|F'|k\rangle = \langle j|(F_1+F_2)|k\rangle = \langle j|F_1|k\rangle + \langle j|F_2|k\rangle,$$

$$\langle j|F''|k\rangle = \langle j|(\alpha F_1)|k\rangle = \alpha\langle j|F_1|k\rangle,$$

$$\langle j|F'''|k\rangle = \langle j|F_1F_2|k\rangle = \langle j|F_1\mathrm{I}F_2|k\rangle = \sum_{l=1}^{n}\langle j|F_1|l\rangle\langle l|F_2|k\rangle,$$

soit, en notations matricielles,

$$(F_1+F_2)_{jk} = (F_1)_{jk} + (F_2)_{jk}, \tag{37.4a}$$

$$(\alpha F_1)_{jk} = \alpha(F_1)_{jk}, \tag{37.4b}$$

$$(F_1F_2)_{jk} = \sum_{l=1}^{n}(F_1)_{jl}(F_2)_{lk}. \tag{37.4c}$$

Donc, les matrices de la somme des opérateurs, du produit de l'opérateur par un nombre et du produit des opérateurs sont respectivement égales à la somme des matrices des opérateurs, au produit de la matrice de l'opérateur par un nombre et au produit des matrices des opérateurs.

Pour la matrice de l'opérateur F^+ adjoint de F on a

$$(F^+)_{jk}=\langle j|F^+|k\rangle=\langle k|F|j\rangle^*=[(F)_{kj}]^*=[(\tilde{F})_{jk}]^*,$$

où on a profité de la définition de la matrice de l'opérateur (37.3), de la propriété de l'opérateur adjoint (36.13) et de la définition de la matrice transposée (34.6). Donc on a

$$(F^+)_{jk}=[(\tilde{F})_{jk}]^*, \tag{37.5}$$

c'est-à-dire que les matrices des opérateurs F^+ et F sont reliées par la conjugaison hermitienne habituelle (transposition plus conjugaison complexe). D'où il s'ensuit, en particulier, que la matrice de l'opérateur hermitien est hermitienne.

Formulons le problème (36.17) afin de rechercher les valeurs propres et les vecteurs propres de l'opérateur F :

$$F|f\rangle=f|f\rangle. \tag{37.6}$$

Multipliant les deux membres à gauche par le vecteur de base unité $\langle j|$, utilisant la définition des composantes du vecteur et la condition de complétude on trouve

$$\sum_{k=1}^{n}\langle j|F|k\rangle\langle k|f\rangle=f\langle j|f\rangle,$$

soit

$$\sum_{k=1}^{n}f_{jk}f_k=ff_j. \tag{37.7}$$

Sous une forme développée

$$\left.\begin{aligned}
&f_{11}f_1+f_{12}f_2+\ldots+f_{1n}f_n=ff_1,\\
&f_{21}f_1+f_{22}f_2+\ldots+f_{2n}f_n=ff_2,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&f_{n1}f_1+f_{n2}f_2+\ldots+f_{nn}f_n=ff_n
\end{aligned}\right\}$$

ou dans une écriture encore plus détaillée

$$\left.\begin{aligned}
&(f_{11}-f)f_1+f_{12}f_2+\ldots+f_{1n}f_n=0,\\
&f_{21}f_1+(f_{22}-f)f_2+\ldots+f_{2n}f_n=0,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&f_{n1}f_1+f_{n2}f_2+\ldots+(f_{nn}-f)f_n=0.
\end{aligned}\right\} \tag{37.8}$$

Ainsi donc, dans le formalisme matriciel la recherche des vecteurs propres de l'opérateur F se réduit à la recherche des solutions non nulles d'un système d'équations algébriques linéaires homogènes (37.8). Mais ces solutions n'existent que dans le cas où le déterminant de ce système est nul :

$$\begin{vmatrix}
f_{11}-f & f_{12} & \ldots & f_{1n}\\
f_{21} & f_{22}-f & \ldots & f_{2n}\\
\ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots & \ldots\ldots\\
f_{n1} & f_{n2} & \ldots & f_{nn}-f
\end{vmatrix}=0. \tag{37.9}$$

En explicitant on obtient l'équation aux valeurs propres f de n-ième degré. Portant les racines de cette équation f dans le système (37.8) et résolvant on trouve les vecteurs propres $|f\rangle=\{f_1, f_2, \ldots, f_n\}$ de l'opérateur F associés aux valeurs propres f.

L'équation (37.9) appelée équation caractéristique de l'opérateur F a n racines dont certaines peuvent coïncider. Si la racine de l'équation caractéristique n'est pas multiple, il lui correspond une (au facteur près) solution du système (37.8), c'est-à-dire que cette valeur propre f n'est pas dégénérée. Si la racine est multiple, on obtient plusieurs solutions différentes du système (37.8), c'est-à-dire que la valeur propre f est dégénérée, le degré de dégénérescence étant égal à la multiplicité de la racine.

Comme le système d'équations (37.8) est homogène, toute solution du système est définie au facteur numérique près. Cela correspond à ce que si $|f\rangle$ est le vecteur propre de l'opérateur F correspondant à la valeur propre f, alors $\alpha|f\rangle$ pour tout α complexe sera également un vecteur propre à la même valeur propre (voir § 36).

Notons que tout opérateur linéaire dans l'espace euclidien à n dimensions possède *au moins un seul* vecteur propre. Cette assertion découle du théorème fondamental de l'algèbre d'après lequel toute équation algébrique du n-ième degré, dont justement fait partie l'équation caractéristique (37.9), possède au moins une racine (en général complexe).

Au paragraphe précédent on a stipulé que si l'opérateur est hermitien, il possède non pas un vecteur propre, mais n vecteurs propres linéairement indépendants permettant de construire la base satisfaisant à la condition d'orthonormalité (36.22) et à la condition de complétude (36.23).

En conclusion, cherchons la matrice de l'opérateur F dans *sa base propre*, c'est-à-dire dans la base de ses vecteurs propres $|f\rangle$. Selon la définition générale (37.3),

$$(F)_{f'f''}=\langle f'|F|f''\rangle.$$

En vertu de l'équation (37.6) et de la condition d'orthonormalité (36.22) il vient

$$(F)_{f'f''}=\langle f'|F|f''\rangle=\langle f'|f''|f''\rangle=f''\langle f'|f''\rangle=f''\delta_{f'f''}=f'\delta_{f'f''},$$

c'est-à-dire que la matrice hermitienne de l'opérateur F dans sa base propre est diagonale :

$$(F)_{f'f''}=f'\delta_{f'f''}. \tag{37.10}$$

Ses éléments situés sur la diagonale principale sont égaux aux valeurs propres de l'opérateur F (parmi lesquelles en cas de dégénérescence certaines valeurs coïncident), quant aux autres éléments ils sont nuls :

$$F=\begin{pmatrix} f_1 & 0 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & f_2 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & 0 & f_3 & \ldots & 0 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 0 & 0 & 0 & \ldots & f_n \end{pmatrix}.$$

Ainsi un problème purement algébrique de diagonalisation de la matrice de l'opérateur hermitien (c'est-à-dire de la recherche de la base pour laquelle la matrice est diagonale) se résout simultanément avec la recherche des valeurs propres de cet opérateur.

§ 38. Fonction delta

En mécanique quantique, on a inévitablement affaire à des espaces infinis. Comme il s'ensuivra du paragraphe suivant la recherche des valeurs propres de l'opérateur acquiert dans ce cas une série de traits caractéristiques qui ne se manifestent pas dans des espaces euclidiens de dimension finie. Pour les analyser Dirac fut obligé d'introduire un nouvel objet mathématique, la fonction δ dont les propriétés principales seront étudiées plus bas.

En principe la notion de fonction δ aurait pu être introduite, par exemple, dans le cas de l'électrodynamique classique. Dans une distribution linéaire de la charge le long de l'axe x sa densité est égale

$$\varrho(x)=\frac{de}{dx}=\lim_{\Delta x\to 0}\frac{\Delta e}{\Delta x}.$$

On voit ainsi qu'en cas d'une charge ponctuelle e située, par exemple, à l'origine des coordonnées, la densité $\varrho(x)$ sera égale à zéro partout sauf au point $x=0$ où elle devient infinie. En outre, l'intégrale de $\varrho(x)$ prise sur toute la droite doit être finie, puisqu'elle est égale à la charge globale e. C'est ainsi qu'en pratique se détermine la fonction δ.

De façon purement formelle l'appellation de fonction δ est attribuée à la fonction $\delta(x)$ satisfaisant aux conditions suivantes :

$$\delta(x)=\begin{cases}0, & x\neq 0,\\ \infty, & x=0;\end{cases} \tag{38.1}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\delta(x)\,dx=1.$$

Il va de soi qu'une telle fonction sort du cadre de grandeurs examinées dans l'analyse classique. Les mathématiciens ne purent donc longtemps se résigner à son existence formulant, en particulier, des violentes critiques à l'égard du schéma de la mécanique quantique proposé par Dirac. La situation ne se modifia qu'après les travaux des mathématiciens soviétique S. Sobolev et français L. Schwarzt. Ils échafaudèrent la théorie des « fonctions » dites « généralisées » ou des « distributions » dans le cadre de laquelle la fonction δ trouva sa place naturelle.

On peut représenter la fonction δ de façon parlante de la manière suivante. Soit une fonction ordinaire qui est partout nulle à l'exception d'un petit intervalle Δx comprenant le point $x=0$. Si, maintenant, on fait tendre les dimensions de cet intervalle vers zéro en faisant en même temps

croître à l'intérieur la valeur de la fonction de manière que l'aire au-dessous de sa courbe reste constamment égale à l'unité, alors « à la limite » on aura la fonction δ.

L'une des propriétés les plus importantes de la fonction δ que les mathématiciens posèrent justement à la base de sa définition rigoureuse est que pour toute fonction continue $f(x)$ on a

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) f(x)\, dx = f(0). \tag{38.2}$$

En effet, les valeurs de x au-delà de l'intervalle aussi petit que l'on veut contenant le point $x=0$, la fonction δ est égale à zéro, grâce à quoi dans le premier membre de (38.2) on peut remplacer $f(x)$ par $f(0)$. En sortant ce nombre constant de sous le signe d'intégration et en utilisant la dernière condition (38.1) on obtient (38.2). Sous une forme plus générale cette propriété s'énonce ainsi :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x-a) f(x)\, dx = f(a). \tag{38.3}$$

Donnons encore quelques propriétés de la fonction δ qui nous seront utiles dans la suite :

$$\delta(-x) = \delta(x), \tag{38.4a}$$

$$x\delta(x) = 0, \tag{38.4b}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta'(x) f(x)\, dx = -f'(0), \tag{38.4c}$$

$$\delta'(-x) = -\delta'(x), \tag{38.4d}$$

$$x\delta'(x) = -\delta(x), \tag{38.4e}$$

où le signe prime indique la dérivation en x.

Démontrons pour exemple les propriétés (38.4b) et (38.4c). Utilisant la relation principale (38.2) on a

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [x\delta(x)] f(x)\, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x)[x f(x)]\, dx = x f(x)\Big|_{x=0} = 0,$$

ce qui est équivalent à (38.4b). Pour démontrer (38.4c) effectuons dans le premier membre l'intégration par parties :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta'(x) f(x)\, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\, d[\delta(x)] = f(x)\delta(x)\Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) f'(x)\, dx = -f'(0),$$

où dans la dernière égalité sont utilisées les propriétés principales de la fonction δ (38.1) à (38.2).

Au § 72 du tome I on a montré que toute fonction $f(x)$ au comportement suffisamment satisfaisant peut être développée en intégrale de Fourier

$$f(x)=\int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{f}(k)e^{ikx}\,dk, \tag{38.5}$$

où la transformée de Fourier $\tilde{f}(k)$ de cette fonction est égale à

$$\tilde{f}(k)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)e^{-ikx}\,dx. \tag{38.6}$$

Il apparaît que la fonction δ peut également être développée en intégrale de Fourier :

$$\delta(x)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx}\,dk, \tag{38.7}$$

d'où on voit que sa transformée de Fourier est tout simplement égale à un nombre :

$$\tilde{\delta}(k)=\frac{1}{2\pi}. \tag{38.8}$$

Donc du point de vue de la théorie de l'intégrale de Fourier la fonction δ est dans un certain sens la plus simple des fonctions.

De façon tout à fait formelle on peut s'assurer de la validité de (38.8) et, par suite, du développement (38.7) en portant dans (38.6) $f(x)=\delta(x)$ et en utilisant la propriété principale de la fonction δ (38.2). Toutefois, du point de vue mathématique, cet argument ne peut aucunement être considéré comme une démonstration qui en réalité est très compliquée et est donnée dans les cours de théorie des fonctions généralisées.

§ 39. Espace de Hilbert

Jusque-là on n'a examiné que des espaces de dimension finie. Or, les espaces rencontrés en mécanique quantique sont en général de dimension infinie. Un exemple de tel espace fut donné au § 32. Parmi tous les espaces linéaires de dimension infinie un rôle particulier est réservé aux espaces dans lesquels on a introduit à l'aide du produit scalaire des relations métriques. Ce sont précisément ces espaces qui constituent la généralisation naturelle de l'espace euclidien au cas de dimension infinie et qui portent le nom d'espaces hilbertiens.

Donnons la définition correspondante. On dit qu'un *espace hilbertien* de vecteurs $\varphi, \varphi, \chi, \ldots$ est défini s'il est linéaire au sens du § 32, de dimension infinie (contient un nombre aussi grand que l'on veut de vecteurs linéairement indépendants) et si le produit scalaire des vecteurs (φ, ψ) satisfaisant aux conditions (33.1) à (33.3) y est introduit.

L'examen des espaces de dimension infinie se complique fortement par la nécessité de procéder à l'étude des différents aspects de la convergence. En particulier dans la définition de l'espace de Hilbert on inclut habituellement l'exigence de complétude qui lui est liée. On ne s'arrêtera pas sur tous ces problèmes, car ils nous conduiraient trop loin dans le dédale mathématique de l'analyse fonctionnelle.

Exemples.

1. L'espace de Hilbert est l'ensemble de suites infinies de nombres complexes

$$\psi=\{\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_j, \ldots\} \tag{39.1}$$

(cf. l'exemple 4 du § 32) satisfaisant à la condition

$$\sum_{j=1}^{\infty}|\psi_j|^2<\infty. \tag{39.2}$$

L'addition des vecteurs et leur multiplication par des nombres complexes sont définies par les formules analogues à (32.2), (32.3), quant au produit scalaire il se définit conformément à (33.4) :

$$(\varphi, \psi)=\sum_{j=1}^{\infty}\varphi_j^*\psi_j. \tag{39.3}$$

2. L'espace de Hilbert est l'ensemble de fonctions complexes $\psi(x)$ de carré intégrable sur toute la droite :

$$\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi(x)|^2\,dx<\infty. \tag{39.4}$$

L'addition et la multiplication par des nombres complexes se définissent d'après les règles habituelles de l'analyse, quant au produit scalaire il se définit comme il a été fait au § 10 :

$$(\varphi, \psi)=\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi^*(x)\psi(x)\,dx. \tag{39.5}$$

L'importance de l'espace hilbertien doit déjà apparaître des exemples donnés.

Si l'on ne tient pas compte des problèmes de convergence, la plus grande partie des résultats formulés et démontrés aux paragraphes précédents peuvent s'appliquer à l'espace hilbertien. C'est ainsi qu'en particulier se conserve la forme des conditions d'orthonormalité et de complétude de la base, des formules de décomposition des vecteurs suivant les vecteurs de base unités, des expressions des composantes du vecteur, de la définition de l'opérateur linéaire, des principales opérations algébriques sur les opérateurs, des opérateurs hermitien et conjugué, de la loi de correspondance

des matrices aux opérateurs, etc. Il faut seulement tenir compte de ce que tous les indices prennent des valeurs non pas jusqu'à un nombre fini n égal au nombre de dimensions de l'espace euclidien mais jusqu'à l'infini. Dans la suite en se référant aux formules correspondantes on ne mentionnera pas cette circonstance en supposant que $n=\infty$.

Le problème des valeurs propres de l'opérateur linéaire F se résout dans l'espace hilbertien de façon analogue au § 36, à savoir dans les notations de Dirac :

$$F|f\rangle=f|f\rangle. \tag{39.6}$$

Cependant par rapport à l'espace euclidien de dimension finie ce problème acquiert maintenant certaines particularités importantes.

Les nombres f et les vecteurs $|f\rangle$ au cas de l'espace de Hilbert peuvent appartenir à deux classes radicalement différentes.

D'abord il peut arriver que le nombre donné f satisfaisant à l'équation (39.6) soit séparé de ses autres solutions, c'est-à-dire que dans son voisinage suffisamment proche il n'existe aucune autre solution f'. Dans ce cas on continuera toujours d'appeler f *valeur propre* de l'opérateur F ou *point du spectre discret*. A cette valeur de f correspond un vecteur $|f\rangle$ appartenant à l'espace de Hilbert, il sera de même appelé *vecteur propre* de l'opérateur F. Dans ce cas la situation est complètement analogue à celle décrite aux §§ 36 et 37. En particulier, si l'opérateur F est hermitien et son spectre est purement discret, c'est-à-dire que l'équation (39.6) n'a des solutions que du type indiqué, on peut à partir de tous les vecteurs propres construire une base satisfaisant à la condition d'orthonormalité

$$\langle f'|f''\rangle=\delta_{f'f''} \tag{39.7}$$

et à la condition de complétude

$$\sum_f |f\rangle\langle f|=\mathrm{I}. \tag{39.8}$$

Or il apparaît souvent que dans tout voisinage aussi proche que l'on veut de la valeur f satisfaisant de façon formelle à l'équation (39.6), se trouvent d'autres solutions f' de cette équation. Dans ce cas f est appelé *point du spectre continu*. A strictement parler à cette valeur de f ne correspond aucun vecteur $|f\rangle$ appartenant à l'espace de Hilbert. La solution $|f\rangle$ correspondante est un objet d'un certain espace plus large et est appelée *vecteur propre généralisé* de l'opérateur F (cf. la terminologie utilisée au § 8).

Les exemples correspondant à l'espace de Hilbert concret des fonctions complexes $\psi(x)$ de carré intégrable et au produit scalaire (39.5) ont été examinés au § 8. On y a signalé que l'opérateur

$$F=-\frac{d^2}{dx^2}+x^2$$

présente un spectre purement discret, car toutes les solutions de l'équation

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2}+x^2\right)\psi(x)=\lambda\psi(x),$$

coïncidant en fait avec (39.6), sont de carré intégrable et n'existent que pour des valeurs strictement déterminées de λ égales à $2n+1$. D'autre part, on a montré au § 8 que l'opérateur

$$F=\frac{1}{i}\frac{d}{dx}$$

a un spectre purement continu, car la solution limitée de l'équation

$$\frac{1}{i}\frac{d\psi(x)}{dx}=\lambda\psi(x)$$

existe pour tout λ positif mais elle n'est pas de carré intégrable, c'est-à-dire que formellement elle n'appartient pas à l'espace de Hilbert. C'est bien le vecteur propre généralisé de l'opérateur F.

Supposons que le spectre de l'opérateur hermitien F soit purement continu, c'est-à-dire qu'il ne renferme pas de valeur propre vraie. Dans ce cas les vecteurs propres généralisés de cet opérateur ne formeront pas, rigoureusement parlant, de base dans l'espace de Hilbert, car ils ne lui appartiennent pas. Il apparaît, toutefois, que tout vecteur $|\psi\rangle$ de l'espace hilbertien peut tout de même être décomposé en tout l'ensemble de vecteurs propres généralisés. L'exemple en est fourni par le même opérateur

$$F=\frac{1}{i}\frac{d}{dx}$$

avec les fonctions propres généralisées

$$\psi_\lambda(x)=e^{i\lambda x}$$

[formule (8.5)]. La possibilité de décomposition en ces vecteurs de la fonction de carré intégrable $\psi(x)$ correspond à la possibilité de son développement en l'intégrale de Fourier.

La condition d'orthonormalité de la base (39.7) n'est pas applicable aux vecteurs propres généralisés, car dans ce cas le carré scalaire $\langle f|f\rangle$ est tout simplement absent, il est égal à l'infini. Aux premiers stades de développement de la mécanique quantique on avait proposé plusieurs procédés de normalisation des vecteurs propres du spectre continu (méthode des différentielles propres de Weil, méthode de normalisation dans une boîte, etc.) dictés par des considérations physiques complémentaires. Dirac a montré que tous ces procédés se ramènent à la condition suivante :

$$\langle f'|f''\rangle=\delta(f'-f''), \tag{39.9}$$

qui généralise la condition habituelle d'orthonormalité (39.7). Par suite au cas d'un spectre continu le rôle de symbole de Kronecker $\delta_{f'f''}$ est tenu par la fonction $\delta(f'-f'')$ qui s'annule de même pour $f'\neq f''$.

Au cas d'un spectre purement continu la condition (39.8) se modifie également :

$$\int|f\rangle\langle f|\,df=\mathrm{I}. \tag{39.10}$$

Dans ce cas les vecteurs $|\psi\rangle$ se décomposent non pas en série de la forme (35.10) mais en une intégrale suivant les vecteurs propres généralisés :

$$|\psi\rangle = \int \psi(f)|f\rangle\, df, \tag{39.11}$$

où

$$\psi(f) = \langle f|\psi\rangle. \tag{39.12}$$

Cette décomposition généralise le développement des fonctions en intégrale de Fourier.

Dans le cas le plus général le spectre de l'opérateur hermitien dans l'espace de Hilbert est un spectre mixte : à ses points correspondent aussi bien des vecteurs vrais que des vecteurs propres généralisés. On ne s'arrêtera pas à ce cas, car il ne se rencontrera plus dans la suite.

Notons d'autre part que les problèmes mathématiques se rapportant au spectre continu sont particulièrement fins et compliqués. C'est pourquoi dans tous les cas où cela ne s'avère pas nécessaire on supposera pour simplifier l'exposé que le spectre de l'opérateur F est purement discret. Le lecteur averti pourra généraliser sans difficulté les résultats formulés plus bas également au cas général de spectre mixte.

§ 40. Notions fondamentales en mécanique quantique

On a ainsi développé tout l'appareil mathématique nécessaire à la construction du schéma général de la mécanique quantique dans la formulation abstraite de Dirac. Dans l'esprit de ce chapitre on esquissera une construction axiomatique en partant des notions fondamentales déjà connues du chapitre II et en procédant à leur généralisation de la façon suivante.

Au § 14 on a vu que la mécanique quantique s'appuie sur le principe de superposition. C'est pourquoi les états doivent être décrits par des grandeurs mathématiques pouvant s'additionner, être multipliées par des nombres complexes et donner des grandeurs de la même espèce. Cela signifie qu'à ces états il faut faire correspondre des vecteurs d'un certain espace linéaire. Au chapitre précédent ce rôle a été joué par des fonctions complexes (fonctions ψ) de carré intégrable constituant des vecteurs de l'espace de Hilbert (voir exemple 2 du § 39). En généralisant énonçons le premier axiome.

Axiome 1. *Les états du système de la mécanique quantique se décrivent par des vecteurs $|\psi\rangle$ de l'espace hilbertien abstrait.*

Il faut remarquer que les vecteurs des états ne sont pas définis de façon univoque, car en vertu des résultats du § 14 ils peuvent être multipliés par un nombre complexe quelconque sans modifier les états physiques. On choisira pour la description des états les vecteurs $|\psi\rangle$ dont la norme est égale à l'unité. Mais dans ce cas on a également la possibilité de multiplier le vecteur par un nombre complexe de module unité, car cette opération ne modifie pas la norme.

Pour la solution de problèmes concrets il est commode, comme toujours, de passer du vecteur abstrait $|\psi\rangle$ à un certain ensemble de nombres. On a vu au § 35 comment il faut procéder. Il suffit de choisir dans l'espace hilbertien une base orthonormée et de décomposer le vecteur $|\psi\rangle$ suivant ces vecteurs unités :

$$|\varphi\rangle = \sum_{j=1}^{\infty} \psi_j |j\rangle. \tag{40.1}$$

Il sera alors défini de façon univoque par un ensemble de nombres complexes ψ_j qui sont les composantes de ce vecteur dans la base choisie :

$$\psi_j = \langle j|\psi\rangle. \tag{40.2}$$

Au § 15 on a vu que les variables dynamiques (ou les observables comme on les appelle souvent aujourd'hui) se décrivent en mécanique quantique par des opérateurs linéaires et hermitiens. Enonçons maintenant cette proposition importante sous forme d'axiome.

Axiome 2. *Aux variables dynamiques de la mécanique quantique on fait correspondre des opérateurs linéaires et hermitiens F agissant dans l'espace hilbertien des vecteurs d'états.*

Comme pour les vecteurs, aux opérateurs dans la base orthonormée donnée correspond un ensemble de nombres

$$f_{jk} = \langle j|F|k\rangle \tag{40.3}$$

formant la matrice de l'opérateur F considéré. La spécificité de ces matrices par rapport à celles examinées au § 34 est qu'elles possèdent un nombre infini de lignes et de colonnes. Si l'opérateur F fait correspondre au vecteur $|\psi\rangle$ le vecteur $|\varphi\rangle$, sa matrice transforme les composantes ψ_j en composantes φ_j suivant la formule (37.2).

Ainsi en mécanique quantique l'état est décrit par des vecteurs de l'espace hilbertien, tandis que les variables dynamiques le sont par des opérateurs linéaires et hermitiens agissant dans cet espace. Toutefois, le dessein du schéma développé de la mécanique quantique est de relier les résultats mathématiques aux résultats quantitatifs des expériences au cours desquelles on effectue toujours des mesures des variables dynamiques et on obtient certains nombres constituant les valeurs de ces variables dynamiques. La solution de ce problème a été donnée au § 16. Formulons la proposition correspondante.

Axiome 3. *Les seuls résultats possibles des mesures de la variable dynamique donnée dans l'état défini du système sont les valeurs propres de l'opérateur associé F.*

Donc pour fixer les valeurs qu'on peut obtenir en principe par l'expérience au cours des mesures de la variable dynamique considérée il faut résoudre le problème des valeurs propres de son opérateur :

$$F|f\rangle = f|f\rangle. \tag{40.4}$$

La particularité de la mécanique quantique réside dans ce qu'au cours des mesures de certaines variables dynamiques (dont les opérateurs possèdent un spectre discret) on peut obtenir non pas tous les nombres voulus mais seulement ceux d'entre eux qui sont rigoureusement déterminés et forment une suite discrète. Un grand nombre d'exemples de ce genre ont été examinés au tome I et dans le chapitre II de ce livre. On en rencontrera encore dans les chapitres suivants.

Il est propre à la mécanique quantique que les résultats des mesures de la variable dynamique donnée sont, en général, imprévisibles. On ne peut affirmer de façon précise laquelle des valeurs possibles sera obtenue par l'action de mesure concrète et on ne se prononce que sur des probabilités. Les résultats obtenus au § 17 permettent de formuler la proposition suivante autorisant le calcul des probabilités correspondantes.

Axiome 4. *La probabilité $W_\psi(f)$ d'obtenir par mesure de la variable dynamique F dans l'état $|\psi\rangle$ la valeur f est donnée par la formule*

$$W_\psi(f)=|\langle f|\psi\rangle|^2, \tag{40.5}$$

où $|f\rangle$ est le vecteur propre de l'opérateur F appartenant à la valeur propre f. La fonction $|\psi\rangle$ est normée.

Pour simplifier on a énoncé cet axiome en considérant que le spectre de l'opérateur F est purement discret et non dégénéré.

L'axiome 4 admet une interprétation géométrique parlante. Comme il a été mentionné au § 37, de tous les vecteurs propres $|f\rangle$ de l'opérateur hermitien F on peut construire une base orthonormée. Dans ce cas la grandeur $\langle f|\psi\rangle$ sera la projection du vecteur d'état $|\psi\rangle$ sur le vecteur de base unité $|f\rangle$. Il s'ensuit donc de l'axiome 4 que la probabilité $W_\psi(f)$ est égale au carré du module de la projection correspondante du vecteur $|\psi\rangle$.

On est maintenant en mesure de démontrer deux théorèmes importants se rapportant aux résultats des mesures de la variable dynamique quelconque.

Supposons qu'on ait un grand nombre de copies d'un même système (par exemple, d'atomes d'hydrogène n'entrant pas en interaction), tous ces systèmes se trouvant dans un même état $|\psi\rangle$. Pour chaque système mesurons une certaine variable dynamique F et posons la question quelle est la *valeur moyenne* de cette variable dynamique $\langle F\rangle_\psi$, c'est-à-dire la valeur moyenne d'un grand nombre de mesures. La réponse est fournie par le théorème suivant.

Théorème 1. La valeur moyenne de la variable dynamique F dans l'état $|\psi\rangle$ est donnée par la formule

$$\langle F\rangle_\psi=\langle\psi|F|\psi\rangle. \tag{40.6}$$

Démonstration. D'après la formule (1.4) de l'Annexe du tome I la valeur moyenne (l'espérance mathématique) de la grandeur F est égale à

$$\langle F\rangle_\psi=\sum_f f W_\psi(f).$$

Utilisant (40.5) et l'hermiticité du produit scalaire il vient

$$\langle F\rangle_\psi=\sum_f f|\langle f|\psi\rangle|^2=\sum_f f\langle f|\psi\rangle^*\langle f|\psi\rangle=\sum_f f\langle\psi|f\rangle\langle f|\psi\rangle.$$

Tenant compte de l'équation aux valeurs propres (40.4) on peut écrire

$$\langle F\rangle_\psi=\sum_f{}'\langle\psi|F|f\rangle\langle f|\psi\rangle.$$

Enfin utilisant la condition (39.8) on aboutit au résultat à démontrer (40.6).

Si l'espace abstrait de Hilbert est un espace de fonctions complexes $\psi(x)$ de carré intégrable au produit scalaire (39.5), alors (40.6) peut s'écrire sous la forme

$$\langle F\rangle_\psi=\langle\psi|F|\psi\rangle=\int\psi^*(x)\hat{F}\psi(x)\,dx,$$

or c'est bien l'expression (17.7) obtenue au chapitre précédent (remarquons que les valeurs moyennes y étaient notées par un trait au-dessus du symbole de la variable dynamique). Remarquons que

$$\langle F\rangle_f=\langle f|F|f\rangle=\langle f|f|f\rangle=f\langle f|f\rangle=f,$$

c'est-à-dire que la valeur moyenne de la variable dynamique dans l'état décrit par le vecteur propre $|f\rangle$ de son opérateur F est égale à la valeur propre f correspondant à ce vecteur propre :

$$\langle F\rangle_f=f. \tag{40.7}$$

Au § 20 on a convenu de décrire le degré d'incertitude sur des mesures de telle ou telle grandeur par la fluctuation quadratique moyenne, c'est-à-dire le carré moyen de l'écart de sa valeur par rapport à $\langle F\rangle_\psi$. En vertu de (20.1) cette grandeur en nouvelles notations prend la forme

$$\langle(\Delta F)^2\rangle_\psi\equiv F\langle(F-\langle F\rangle_\psi I)^2\rangle_\psi=\langle F^2\rangle_\psi-\langle F\rangle_\psi^2. \tag{40.8}$$

Si la fluctuation quadratique moyenne est égale à zéro, la variable dynamique F prend dans cet état une valeur rigoureusement déterminée, coïncidant avec $\langle F\rangle_\psi$. De ce point de vue une importance fondamentale est acquise par le théorème suivant établissant le contenu physique des vecteurs propres de l'opérateur hermitien.

Théorème 2. Pour que la variable dynamique possède dans un certain état une valeur rigoureusement déterminée il faut et il suffit que cet état soit décrit par l'un des vecteurs propres $|f\rangle$ de l'opérateur F, associé à l'observable.

Démonstration. Soit $|\psi\rangle=|f\rangle$, alors

$$\langle(\Delta F)\rangle_\psi^2=\langle F^2\rangle_f-\langle F\rangle_f^2=\langle f|FF|f\rangle-\langle f|F|f\rangle^2=f^2-f^2=0,$$

c'est-à-dire que la variable dynamique possède dans l'état $|f\rangle$ une valeur rigoureusement déterminée. La suffisance est démontrée.

Démontrons maintenant la nécessité. Supposons que dans un certain état $|\psi\rangle$ la variable dynamique possède une valeur déterminée, c'est-à-dire

$$\langle(\Delta F)^2\rangle_\psi\equiv\langle\psi|\Delta F\Delta F|\psi\rangle=0,$$

où $\Delta F = F - \langle F \rangle_\psi \mathrm{I}$ est l'opérateur hermitien. Cette égalité signifie que le carré de la norme du vecteur $\Delta F|\psi\rangle$ est nul et en vertu du fait que le produit scalaire est défini positif le vecteur lui-même est nul :

$$(\Delta F)|\psi\rangle \equiv (F - \langle F \rangle_\psi \mathrm{I})|\psi\rangle = |\theta\rangle.$$

D'où

$$F|\psi\rangle = f|\psi\rangle, \quad \text{où} \quad f = \langle F \rangle_\psi,$$

c'est-à-dire $|\psi\rangle$ est l'un des vecteurs propres de l'opérateur F. Le théorème est complètement démontré.

En mécanique quantique il est important de savoir non seulement quand la variable dynamique donnée prend des valeurs déterminées mais également quand plusieurs variables dynamiques peuvent être mesurées simultanément. Il s'avère que pour cela il faut et il suffit que les opérateurs associés commutent. Ce problème a été résolu complètement au § 19 et on ne s'y arrêtera pas ici.

Notons seulement que le nombre maximal d'observables indépendantes mesurées simultanément forment une collection appelée *ensemble complet d'observables*. Ayant mesuré dans l'état considéré toutes les observables de l'ensemble complet on obtiendra une information exhaustive de cet état *).

Si à deux variables dynamiques correspondent des opérateurs non commutatifs F_1 et F_2, c'est-à-dire si

$$F_1 F_2 - F_2 F_1 \equiv iF \neq \Theta, \tag{40.9}$$

alors, en règle générale, elles ne peuvent avoir simultanément dans un même état de valeurs déterminées (voir § 20). La mesure de ces deux grandeurs nous donne des valeurs avec une certaine imprécision. En partant du formalisme général développé plus haut on peut obtenir pour les fluctuations quadratiques moyennes des variables dynamiques F_1 et F_2 la relation d'incertitude suivante :

$$\sqrt{\langle (\Delta F_1)^2 \rangle_\psi} \cdot \sqrt{\langle (\Delta F_2)^2 \rangle_\psi} \geqslant \frac{1}{2} |\langle F \rangle_\psi|, \tag{40.10}$$

dont un cas particulier pour $F_1 = \hat{x}$ et $F_2 = \hat{p}$ a été examiné au § 20. On ne donnera pas la déduction de la formule (40.10), car elle exige l'introduction de certaines notions complémentaires.

Pour achever la construction du schéma de la mécanique quantique il faut résoudre encore deux problèmes :

1) faire correspondre à chaque observable un opérateur hermitien concret agissant dans l'espace hilbertien des vecteurs d'états;

2) établir la forme des équations dynamiques déterminant l'évolution du système physique considéré dans le temps.

Le second de ces problèmes sera examiné au § 42, tandis que la solution du premier sera abordée maintenant. Tout comme en mécanique classique

*) Voir pour plus de détail P. Dirac, *Les principes de la mécanique quantique*, Paris, PUF.

les principales variables dynamiques de la mécanique quantique sont les coordonnées et les impulsions, toutes les autres grandeurs pouvant s'exprimer en fonction de ces dernières. Par exemple, pour une particule de masse m se mouvant le long d'une droite Ox dans un champ extérieur d'énergie potentielle $U(x)$ l'hamiltonien (l'énergie) a la forme

$$H=\frac{p_x^2}{2m}+U(x). \tag{40.11}$$

C'est seulement en physique classique que x et p_x sont des nombres ordinaires, en mécanique quantique ce sont des opérateurs linéaires.

Donc pour faire correspondre, en mécanique quantique, à chaque variable dynamique un opérateur hermitien concret il suffit d'expliciter les opérateurs des coordonnées et des impulsions. (Il est vrai qu'on peut rencontrer ici des variables dynamiques, tel le spin, qui n'ayant pas d'analogue classique exigent un examen spécial et pour l'instant on passera outre).

Au § 15 on a montré que dans l'espace hilbertien de fonctions complexes de carré intégrable les opérateurs de la coordonnée x et de la composante de l'impulsion p_x ont la forme explicite suivante :

$$\hat{x}=x, \quad \hat{p}_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}. \tag{40.12}$$

L'une de leurs propriétés principales est que ces opérateurs ne commutent pas entre eux et en vertu de (19.8)

$$\hat{x}\hat{p}_x-\hat{p}_x x=i\hbar\hat{\mathrm{I}}. \tag{40.13}$$

Or en même temps, par exemple, les opérateurs $\hat{x}$ et $\hat{p}_y$ commutent. C'est sur ces propriétés qu'on s'appuyera en énonçant l'axiome suivant de la mécanique quantique.

Axiome 5. *Aux coordonnées x_j et aux impulsions p_j (j étant le numéro du degré de liberté) correspondent dans le système de la mécanique quantique les opérateurs X_j et $\mathcal{P}_j$ satisfaisant aux relations de commutation*

$$X_j\mathcal{P}_k-\mathcal{P}_kX_j=i\hbar\delta_{jk}\mathrm{I}, \tag{40.14}$$

où $\hbar$ est la constante de Planck.

Notons que si l'on observe conséquemment le mode axiomatique de construction de la mécanique quantique adopté dans ce chapitre, c'est précisément en cet endroit que pour la première fois apparaît la constante de Planck, nouvelle constante fondamentale témoignant de la nature quantique des lois du micromonde.

On peut justifier l'axiome énoncé par le fait que les expressions concrètes des opérateurs des coordonnées et des impulsions connues du chapitre II sont telles que ces opérateurs vérifient la relation de commutation (40.14). De plus de (40.14) et de (40.10) il découle pour la coordonnée et l'impulsion dans le cas de mouvement unidimensionnel la relation d'incertitude

$$\sqrt{\langle(\Delta X)^2\rangle}\cdot\sqrt{\langle(\Delta\mathcal{P})^2\rangle}\geq\frac{\hbar}{2}$$

coïncidant avec la relation (20.10) obtenue dans le chapitre précédent.

Le plus remarquable est qu'en fait la relation de commutation (40.14) permet de déterminer les opérateurs coordonnées et impulsions de façon univoque. On ne s'arrêtera pas sur ce problème mathématique fort ardu; il sera examiné brièvement au § 44.

Ainsi donc, on a formulé un certain schéma fermé qu'on peut dénommer « cinématique » de la mécanique quantique. On connaît comment sont décrits les états et les variables dynamiques correspondant aux systèmes microscopiques et comment calculer les valeurs des variables dynamiques qu'on peut obtenir en les mesurant. On connaît également comment faire correspondre aux variables dynamiques les opérateurs linéaires et hermitiens bien déterminés. On aurait pu maintenant passer à la formulation de la « dynamique » de la mécanique quantique, c'est-à-dire des équations fondamentales décrivant l'évolution dans le temps des systèmes quantiques. Mais auparavant on donnera une illustration des possibilités du schéma abstrait de la mécanique quantique en étudiant suivant ses méthodes le problème de l'oscillateur harmonique linéaire.

§ 41. Problème de l'oscillateur linéaire

Le problème de l'oscillateur harmonique linéaire en mécanique quantique a été résolu au tome I, § 158 au moyen de l'équation de Schrödinger et des conditions aux limites correspondantes. L'intégration de cette équation par la méthode de développement de la fonction cherchée en série a permis d'obtenir la formule bien connue des niveaux énergétiques

$$E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right). \tag{41.1}$$

On verra maintenant la façon simple avec laquelle le mécanisme abstrait de la mécanique quantique permet de résoudre ce problème.

Ayant en vue la formule générale (40.11) écrivons l'hamiltonien de l'oscillateur unidimensionnel sous la forme

$$H=\frac{1}{2m}(\mathcal{P}^2+m^2\omega^2X^2). \tag{41.2}$$

Pour éliminer entre les formules suivantes les constantes m, $\hbar$ et ω introduisons les variables sans dimension

$$x=\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\,X, \quad p=\frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}}\,\mathcal{P} \tag{41.3}$$

avec la relation de commutation

$$xp-px=\frac{i}{2}\,\mathrm{I}, \tag{41.4}$$

qu'entraîne (40.14) pour $j=k=1$.

Introduisons les nouveaux opérateurs

$$a=x+ip, \quad a^+=x-ip. \tag{41.5}$$

Exercice. Utilisant (41.4) démontrer que

$$aa^+ - a^+a = \mathrm{I}. \tag{41.6}$$

Calculons le produit a^+a :

$$a^+a=(x-ip)(x+ip)=x^2-ipx+ixp+p^2=x^2+p^2+i(xp-px)=$$

$$=x^2+p^2-\frac{1}{2}\,\mathrm{I}=\frac{m\omega}{2\hbar}\,X^2+\frac{1}{2m\hbar\omega}\,\mathcal{P}^2-\frac{1}{2}\,\mathrm{I}=$$

$$=\frac{1}{\hbar\omega}\left[\frac{1}{2m}\,(\mathcal{P}^2+m^2\omega^2X^2)-\frac{\hbar\omega}{2}\,\mathrm{I}\right]=\frac{1}{\hbar\omega}\left(H-\frac{\hbar\omega}{2}\,\mathrm{I}\right),$$

d'où

$$H=\hbar\omega\left(a^+a+\frac{1}{2}\,\mathrm{I}\right). \tag{41.7}$$

Exercice. Tenant compte de (41.6) et (41.7) démontrer que

$$Ha^+ - a^+H=\hbar\omega a^+, \quad Ha - aH = -\hbar\omega a. \tag{41.8}$$

Montrons que si $|\varphi_E\rangle$ est le vecteur propre de l'hamiltonien H à la valeur propre E :

$$H|\varphi_E\rangle=E|\varphi_E\rangle, \tag{41.9}$$

alors $a|\varphi_E\rangle$ et $a^+|\varphi_E\rangle$ sont des vecteurs propres de cet hamiltonien aux valeurs propres $E-\hbar\omega$ et $E+\hbar\omega$ respectivement, c'est-à-dire que

$$H(a|\varphi_E\rangle)=(E-\hbar\omega)(a|\varphi_E\rangle) \tag{41.10a}$$

et

$$H(a^+|\varphi_E\rangle)=(E+\hbar\omega)(a^+|\varphi_E\rangle). \tag{41.10b}$$

A l'aide de (41.8) on trouve

$$H(a|\varphi_E\rangle)=(Ha)|\varphi_E\rangle=(aH-\hbar\omega a)|\varphi_E\rangle=$$

$$=aH|\varphi_E\rangle-\hbar\omega a|\varphi_E\rangle=Ea|\varphi_E\rangle-\hbar\omega a|\varphi_E\rangle=(E-\hbar\omega)(a|\varphi_E\rangle).$$

De façon analogue on démontre la proposition (41.10b).

De (41.10a), (41.10b) il s'ensuit que

$$H\{a^n|\varphi_E\rangle\}=(E-\hbar\omega n)\{a^n|\varphi_E\rangle\} \tag{41.11a}$$

et

$$H\{(a^+)^n|\varphi_E\rangle\}=(E+\hbar\omega n)\{(a^+)^n|\varphi_E\rangle\}. \tag{41.11b}$$

On voit ainsi qu'on a affaire à une suite de valeurs équidistantes de l'énergie séparées par l'intervalle $\hbar\omega$. D'autre part, l'hamiltonien initial (41.2) est défini positif de sorte que H ne peut avoir de valeurs propres négatives. (On propose au lecteur de démontrer rigoureusement cette proposition).

Mais dans ce cas de (41.11a) il découle qu'il existe un tel état $|\varphi_0\rangle$ pour lequel on a la relation

$$a|\varphi_0\rangle=|\theta\rangle. \tag{41.12}$$

S'il n'en était pas ainsi, alors en appliquant l'opérateur a on obtiendrait un état d'énergie négative aussi grande en module que l'on voudrait. L'état $|\psi_0\rangle$ est l'état d'énergie minimale. De (41.17) et (41.12) il découle que

$$H|\psi_0\rangle=\frac{\hbar\omega}{2}|\psi_0\rangle, \tag{41.13}$$

c'est-à-dire que cette énergie minimale est égale à

$$E_0=\frac{\hbar\omega}{2}. \tag{41.14}$$

Mais dans ce cas il s'ensuit de la relation (41.11b) que le spectre énergétique de l'oscillateur harmonique unidimensionnel est défini par la formule

$$E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$$

coïncidant avec (41.1).

On voit ainsi que les calculs ayant permis d'obtenir le résultat cherché sont assez élémentaires et sont beaucoup plus simples que ceux effectués au t. I, § 158. La déduction donnée présente un grand intérêt, car elle illustre les possibilités du schéma abstrait de la mécanique quantique. De plus les opérateurs a et a^+ introduits plus haut jouent un rôle fondamental dans la théorie quantique du champ, notamment dans la théorie du rayonnement. L'opérateur a permet de passer du vecteur d'état d'énergie E_n au vecteur d'état d'énergie $E_n-\hbar\omega$, c'est-à-dire de « supprimer » du n-ième état le quantum élémentaire d'énergie $\hbar\omega$. Quant à l'opérateur a^+, en agissant sur le vecteur d'état d'énergie E_n il le transforme en vecteur d'état d'énergie $E_n+\hbar\omega$, autrement dit « ajoute » au n-ième état le quantum d'énergie. C'est pourquoi dans la théorie quantique du champ les opérateurs a et a^+ sont appelés respectivement *opérateur d'annihilation* et *opérateur de création.*

§ 42. Equations dynamiques de la mécanique quantique

Comme il a été mentionné à la fin du § 40, on s'est limité jusque-là à l'étude de la mécanique quantique « cinématique ». Passons maintenant à l'établissement des équations « dynamiques ».

Le but de toute théorie dynamique est de préciser les caractéristiques du système à la date t si on connaît ces caractéristiques pour un certain moment initial t_0. En particulier, en mécanique quantique d'après les résultats des mesures des variables dynamiques et de leurs valeurs moyennes effectuées au moment t_0 on devrait pouvoir prédire les résultats des mesures de ces grandeurs au moment t. C'est en quoi consiste le principe de causalité en mécanique quantique, dont l'expression concrète doit se manifester dans certaines équations dynamiques décrivant l'évolution du système dans le temps.

La forme générale de ces équations nous est suggérée par la mécanique classique. La variation de la variable dynamique F dans le temps se définit ici par l'équation (26.10)

$$\frac{dF}{dt}=\frac{\partial F}{\partial t}+[H, F], \tag{42.1}$$

où $[H, F]$ est le crochet de Poisson classique (25.1). Comme il a été souligné au § 26, en mécanique quantique tous les calculs doivent se rapporter non pas aux variables dynamiques elles-mêmes, mais à leurs valeurs moyennes. Dans ce cas le crochet de Poisson classique doit être remplacé par le crochet de Poisson quantique (25.9) :

$$[H, F]\equiv\frac{i}{\hbar}(HF-FH). \tag{42.2}$$

Toutes ces considérations prises en compte, formulons l'axiome suivant, cette fois le dernier, de la mécanique quantique.

Axiome 6. *Pour tout système physique la variation de la valeur moyenne de la variable dynamique F dans l'état $|\psi\rangle$ se définit par l'équation*

$$\frac{d\langle F\rangle_\psi}{dt}=\left\langle\frac{\partial F}{\partial t}\right\rangle_\psi+\langle[H, F]\rangle_\psi, \tag{42.3}$$

où H est l'hamiltonien de ce système.

Tenant compte de la formule (40.6) donnant la valeur moyenne et de la définition du crochet de Poisson quantique (42.2) écrivons l'équation (42.3) sous une forme plus explicite :

$$\frac{d\langle\psi|F|\psi\rangle}{dt}=\langle\psi|\frac{\partial F}{\partial t}|\psi\rangle+\frac{i}{\hbar}\langle\psi|(HF-FH)|\psi\rangle. \tag{42.4}$$

On connaît généralement le rôle fondamental que jouent en mécanique classique les lois de conservation qui facilitent souvent la solution des problèmes. L'analogue de ces intégrales du mouvement existe également en mécanique quantique, leur énoncé étant comme toujours lié à la symétrie de l'espace-temps (voir § 28). Donnons la définition suivante. Si la valeur moyenne de la variable dynamique donnée calculée dans un état quelconque ne dépend pas du temps, c'est-à-dire si pour tous les vecteurs $|\psi\rangle$ on a l'égalité

$$\frac{d\langle F\rangle_\psi}{dt}=0, \tag{42.5}$$

on dit que la variable dynamique considérée se *conserve dans le temps* ou que c'est une *intégrale du mouvement*.

Il découle de (42.3) que pour la conservation de la variable dynamique F il faut et il suffit qu'on ait la relation

$$\frac{\partial F}{\partial t}+\frac{i}{\hbar}(HF-FH)=\Theta. \tag{42.6}$$

En particulier, l'hamiltonien (énergie) se conserve si et seulement si l'opérateur H ne dépend pas explicitement du temps.

Dans la plupart des cas dans les opérateurs des variables dynamiques le temps ne figure pas en qualité de paramètre, de sorte que la condition nécessaire et suffisante de leur conservation se réduit à la commutativité de l'opérateur F avec l'hamiltonien :

$$HF-FH=\Theta. \tag{42.7}$$

Cela signifie entre autres la possibilité de mesure simultanée de la variable dynamique F qui se conserve et de l'énergie.

On voit donc qu'à partir de l'axiome dynamique formulé plus haut se déduisent tous les résultats principaux se rapportant aux lois de conservation obtenues au § 28.

Exercice. Montrer que l'équation (42.3) au cas de mouvement de la particule le long de la droite Ox conduit immédiatement aux théorèmes d'Ehrenfest (27.7), (27.8).

L'équation (42.3) qui est le postulat dynamique fondamental de la mécanique quantique autorise plusieurs modes d'introduction de la dépendance du temps dans le schéma général de la mécanique quantique.

Du point de vue physique et formel tous ces modes sont absolument équivalents.

1. Représentation de Schrödinger. On peut considérer que les vecteurs d'états varient dans le temps, quant aux opérateurs des variables dynamiques ils restent invariables si on exclut leur dépendance explicite souvent rencontrée du temps comme du paramètre qui dans l'équation (42.3) est traduite par le terme en $\frac{\partial F}{\partial t}$. Cette dépendance est caractéristique, par exemple, de l'hamiltonien de la particule située dans un champ extérieur non stationnaire. Ainsi, par définition, on admet que dans la représentation de Schrödinger les valeurs moyennes en fonction du temps s'expriment par l'expression de la forme

$$\langle F\rangle_{\psi}(t)=\langle\Psi(t)|F|\Psi(t)\rangle. \tag{42.8}$$

Dans ce cas le postulat dynamique fondamental (42.3) n'est satisfait que si la variation dans le temps des vecteurs d'états $|\Psi(t)\rangle$ est décrite par l'*équation de Schrödinger*

$$i\hbar\frac{\partial|\Psi(t)\rangle}{\partial t}=H|\Psi(t)\rangle. \tag{42.9}$$

Pour s'en convaincre il suffit d'introduire dans la formule de la dérivée de la valeur moyenne

$$\frac{d\langle\Psi|F|\Psi\rangle}{dt}=\langle\Psi|\frac{\partial F}{\partial t}|\Psi\rangle+\frac{\partial\langle\Psi|}{\partial t}F|\Psi\rangle+\langle\Psi|F\frac{\partial|\Psi\rangle}{\partial t}$$

l'expression de la dérivée $\frac{\partial|\Psi\rangle}{\partial t}$ tirée de l'équation de Schrödinger (42.9) et l'expression de la dérivée $\frac{\partial\langle\psi|}{\partial t}$ tirée de sa conjuguée

$$-i\hbar\frac{\partial\langle\Psi(t)|}{\partial t}=\langle\Psi(t)|H.$$

Cette dernière s'obtient à partir de (42.9) par l'application de la règle énoncée au § 36 en tenant compte de l'hermiticité de l'hamiltonien H.

Ainsi donc, l'équation généralisée de Schrödinger définie au § 21 figure également dans l'axiome 6 avec toutes les conséquences qui en découlent.

2. Représentation de Heisenberg. On peut considérer que ce sont les opérateurs des variables dynamiques qui varient dans le temps, quant aux vecteurs d'états ils restent invariables. Dans ce cas on passe à la représentation de Heisenberg dans laquelle les valeurs moyennes en fonction du temps, contrairement à (42.8), se définissent par les expressions de la forme

$$\langle F\rangle_{\psi}(t)=\langle\psi|F(t)|\psi\rangle. \tag{42.10}$$

Il est évident que le postulat dynamique fondamental (42.3) est satisfait si la variation dans le temps des opérateurs des variables dynamiques F est décrite par les *équations de Heisenberg*

$$\frac{dF(t)}{dt}=\frac{\partial F(t)}{\partial t}+\frac{i}{\hbar}\{H(t)F(t)-F(t)H(t)\}. \tag{42.11}$$

Par sa forme (42.11) coïncide avec l'équation (26.8) obtenue au chapitre précédent, mais son contenu est un peu différent. Cette dernière est en quelque sorte la définition de l'opérateur $\frac{dF}{dt}$ correspondant à la dérivée de la variable dynamique F, tandis que dans le premier membre de l'équation (42.11) on trouve la dérivée par rapport au temps de l'opérateur de la grandeur F elle-même.

On peut montrer que la description des états et des variables dynamiques dans la représentation de Schrödinger est reliée à la description des états et des variables dynamiques dans la représentation de Heisenberg par des transformations ne modifiant aucunement le contenu physique de la théorie. On ne s'arrêtera pas sur la démonstration de cette proposition en renvoyant le lecteur aux ouvrages qui en traitent *).

3. Représentation d'interaction. Enfin il existe un mode intermédiaire de description de l'évolution du système dans le temps, celui de la représentation d'interaction dans laquelle on considère que les vecteurs d'états et les opérateurs des variables dynamiques dépendent du temps d'une façon déterminée et on a ainsi pour les valeurs moyennes

$$\langle F\rangle_{\psi}(t)=\langle\Psi(t)|F(t)|\Psi(t)\rangle. \tag{42.12}$$

La représentation d'interaction suggérée par Dirac est physiquement équivalente aux deux autres représentations. Elle est largement utilisée dans la théorie quantique du champ pour les calculs approchés se basant sur le calcul des perturbations.

---

*) Voir, par exemple, A. Davydov, *La mécanique quantique*, Fizmatguiz, 1963 (en russe).

§ 43. Mécanique quantique en représentation-*F*

Comme il a déjà été mentionné, il est commode dans la solution des problèmes concrets de passer des vecteurs d'états abstraits $|\psi\rangle$ et des opérateurs des variables dynamiques F à certains ensembles de nombres. On a indiqué au § 40 qu'il suffit pour cela de choisir dans l'espace hilbertien une certaine base orthonormée et de faire correspondre aux vecteurs des ensembles de leurs composantes et aux opérateurs, des ensembles de leurs éléments matriciels. Les bases peuvent être choisies différemment en obtenant chaque fois des *représentations* quantiques différentes.

Du point de vue physique la base la plus commode est celle formée de vecteurs propres de l'opérateur linéaire auto-adjoint F correspondant à une certaine variable dynamique. C'est dans ce sens qu'on parle de la représentation-x, de la représentation-p, de la représentation énergétique, etc., en mécanique quantique. On supposera dans la suite que le spectre de l'opérateur F choisi est simple, autrement dit ne contient pas de valeurs propres dégénérées. Cela correspond à ce que l'opérateur F lui-même forme un ensemble complet [voir la remarque du § 40 précédant la formule (40.9)]. Cela n'est admis qu'à des fins de simplification de l'écriture des résultats formulés plus bas. En outre, supposons que le spectre de l'opérateur F soit purement discret ou purement continu, car d'autres cas ne seront pas rencontrés.

Choisissons donc une certaine variable dynamique et examinons l'opérateur linéaire et hermitien F qui lui est associé. Cherchons les valeurs propres de cet opérateur

$$F|f\rangle = f|f\rangle. \tag{43.1}$$

Construisons à partir des vecteurs propres $|f\rangle$ la base en la choisissant orthonormée. Cela signifie qu'on a les conditions

$$\langle f'|f''\rangle = \delta_{f'f''} \tag{43.2a}$$

pour le cas du spectre discret ou

$$\langle f'|f''\rangle = \delta(f'-f'') \tag{43.2b}$$

pour le cas du spectre continu. De plus, la base satisfait à la condition de complétude

$$\sum_f |f\rangle\langle f| = \mathrm{I}, \tag{43.3a}$$

ou

$$\int |f\rangle\langle f|\, df = \mathrm{I}. \tag{43.3b}$$

Tout vecteur $|\psi\rangle$ peut se décomposer suivant les vecteurs unités de base

$$|\psi\rangle = \sum_f \psi_f |f\rangle, \tag{43.4a}$$

ou

$$|\psi\rangle = \int \psi_f |f\rangle\, df, \tag{43.4b}$$

et dans les deux cas

$$\psi_f=\langle f|\psi\rangle. \tag{43.5}$$

L'ensemble des nombres ψ_f (discret ou continu), c'est-à-dire des composantes du vecteur $|\psi\rangle$ dans la base choisie, définit ce vecteur de façon univoque. Il s'appelle *fonction d'onde* de l'état ψ dans la représentation-F.

A l'opérateur arbitraire Q transformant le vecteur $|\psi\rangle$ en vecteur $|\varphi\rangle$:

$$|\varphi\rangle=Q|\psi\rangle \tag{43.6}$$

on associe dans la représentation-F la matrice

$$Q_{f'f''}=\langle f'|Q|f''\rangle. \tag{43.7}$$

Elle transforme les composantes du vecteur $|\psi\rangle$ en composantes du vecteur $|\varphi\rangle$:

$$\varphi_{f'}=\sum_f Q_{f'f}\psi_f, \tag{43.8a}$$

ou

$$\varphi_{f'}=\int Q_{f'f}\psi_f\,df, \tag{43.8b}$$

autrement dit au cas d'un spectre continu la matrice (43.7) devient en fait le noyau de l'opérateur intégral. Dans sa propre base l'opérateur F est représenté par la matrice diagonale :

$$F_{f'f''}=f'\delta_{f'f''} \tag{43.9a}$$

ou

$$F_{f'f''}=f'\delta(f'-f''). \tag{43.9b}$$

En effet, pour un spectre discret on a par exemple

$$F_{f'f''}=\langle f'|F|f''\rangle=\langle f'|f''|f''\rangle=f''\delta_{f'f''}\equiv f'\delta_{f'f''}.$$

C'est pourquoi la représentation-F est quelquefois considérée comme une représentation dans laquelle l'opérateur F est diagonal.

Formulons maintenant le problème aux valeurs propres de l'opérateur Q dans la représentation-F. Multipliant l'équation

$$Q|q\rangle=q|q\rangle$$

à gauche par $\langle f'|$ et tenant compte de la condition (43.3) on obtient dans le cas de spectre discret

$$\langle f'|Q|q\rangle\equiv\sum_{f''}\langle f'|Q|f''\rangle\langle f''|q\rangle=q\langle f'|q\rangle,$$

soit

$$\sum_{f''}Q_{f'f''}q_{f''}=q\cdot q_{f'}. \tag{43.10a}$$

On aboutit ainsi à un système d'équations infini, analogue au système (37.7)

obtenu pour l'espace de dimension finie. De façon analogue à (43.10a) dans le cas d'un spectre purement continu de l'opérateur F on a l'équation

$$\int Q_{f'f''} q_{f''}\, df'' = q \cdot q_{f'} \tag{43.10b}$$

qui est l'équation intégrale aux valeurs propres.

La valeur moyenne de l'observable Q dans l'état $|\psi\rangle$ pour un spectre discret est égale

$$\langle Q\rangle_\psi = \langle\psi|Q|\psi\rangle = \sum_{f',f''} \langle\psi|f'\rangle\langle f'|Q|f''\rangle\langle f''|\psi\rangle = \sum_{f',f''} \psi^*_{f'} Q_{f'f''} \psi_{f''},$$

soit

$$\langle Q\rangle_\psi = \sum_{f',f''} Q_{f'f''} \psi^*_{f'} \psi_{f''}. \tag{43.11a}$$

Au cas d'un spectre continu on a

$$\langle Q\rangle_\psi = \int Q_{f'f''} \psi^*_{f'} \psi_{f''}\, df'\, df''. \tag{43.11b}$$

Ces formules deviennent particulièrement simples pour l'opérateur F lui-même. En effet, tenant compte de (43.9) on trouve

$$\langle F\rangle_\psi = \sum_f f|\psi_f|^2, \tag{43.12a}$$

ou

$$\langle F\rangle_\psi = \int f|\psi_f|^2\, df. \tag{43.12b}$$

Selon l'axiome 3 la probabilité de trouver par mesure de la variable dynamique F dans l'état $|\psi\rangle$ la valeur f est

$$W_\psi(f) = |\langle f|\psi\rangle|^2 = |\psi_f|^2, \tag{43.13}$$

en accord absolu avec les formules (43.12). D'où, en particulier, s'éclaircit le contenu physique de la fonction d'onde en représentation-F. Une probabilité analogue est donnée pour la variable dynamique Q par l'expression (dans le cas d'un spectre discret de l'opérateur F)

$$W_\psi(q) = |\langle q|\psi\rangle|^2 = \Big|\sum_f \langle q|f\rangle\langle f|\psi\rangle\Big|^2 = \Big|\sum_f q^*_f \psi_f\Big|^2,$$

soit

$$W_\psi(q) = \Big|\sum_f q^*_f \psi_f\Big|^2. \tag{43.14a}$$

Au cas d'un spectre continu on a pour la densité de probabilité

$$W_\psi(q) = \left|\int q^*_f \psi_f\, df\right|^2. \tag{43.14b}$$

Il est souvent nécessaire de passer d'une représentation à l'autre, par exemple, de la représentation-F à la représentation-G. Ce passage s'effectue

легко с использованием условия полноты. Выведем соответствующие формулы в предположении, что спектр оператора F дискретный. Для волновой функции имеем

$$\psi_g = \langle g|\psi\rangle = \sum_f \langle g|f\rangle\langle f|\psi\rangle = \sum_f g_f^* \psi_f$$

и для матрицы оператора

$$Q_{g'g''} = \langle g'|Q|g''\rangle = \sum_{f',f''} \langle g'|f'\rangle\langle f'|Q|f''\rangle\langle f''|g''\rangle = \sum_{f',f''} g_{f'}^{'*} g_{f''}^{''} Q_{f'f''}.$$

Совершенно аналогично вводятся формулы в случае непрерывного спектра оператора F.

Итак,

$$\psi_g = \sum_f g_f^* \psi_f, \tag{43.15a}$$

или

$$\psi_g = \int g_f^* \psi_f \, df, \tag{43.15b}$$

аналогично

$$Q_{g'g''} = \sum_{f',f''} g_{f'}^{'*} g_{f''}^{''} Q_{f'f''}, \tag{43.16a}$$

или

$$Q_{g'g''} = \int g_{f'}^{'*} g_{f''}^{''} Q_{f'f''} \, df' \, df''. \tag{43.16b}$$

Итак, для перехода от представления-F к представлению-G достаточно знать функцию

$$g_f = \langle f|g\rangle \tag{43.17}$$

в представлении-F состояния, соответствующего собственному вектору оператора G. Ее можно найти, решая задачу на собственные значения (43.8) для оператора G, записанного в представлении-F:

$$\sum_{f'} G_{ff'} g_{f'} = g \cdot g_f \tag{43.18a}$$

в случае дискретного спектра оператора F, или

$$\int G_{ff'} g_{f'} \, df' = g \cdot g_f \tag{43.18b}$$

в случае непрерывного спектра этого оператора.

Общую схему, развитую в этом параграфе, мы проиллюстрируем теперь на трех наиболее важных примерах квантовой механики, анализируя представление-x, представление-p и энергетическое представление.

§ 44. Représentation-x (ou en coordonnées)

Examinons la représentation utilisée le plus fréquemment en mécanique quantique, la représentation en coordonnées ou la représentation-x. Il suffit de remarquer que l'exposé du chapitre précédent se basait précisément sur le choix de cette représentation. Pour simplifier admettons qu'on a une particule en mouvement le long de l'axe Ox, de sorte que sa position est complètement déterminée par la seule coordonnée x. A cette coordonnée on fait correspondre l'opérateur linéaire et hermitien X qui satisfait à la relation de commutation (40.14) ayant dans ce cas la forme

$$X\mathcal{P}-\mathcal{P}X=i\hbar\mathrm{I}. \tag{44.1}$$

Il est évident d'après des considérations physiques que cette particule peut, en principe, se trouver en tout point de la droite, c'est-à-dire peut avoir une coordonnée x quelconque. Cela signifie que l'opérateur X doit posséder un spectre purement continu, autrement dit l'équation aux valeurs propres

$$X|x\rangle=x|x\rangle \tag{44.2}$$

admet une solution pour tout x réel. [Il est intéressant de noter que la proposition énoncée peut être déduite de façon rigoureusement mathématique uniquement à partir de la relation de commutation (44.1).]

En choisissant en qualité de vecteurs de base les vecteurs $|x\rangle$ on obtient la *représentation-x*. En vertu de la continuité du spectre de l'opérateur X les conditions d'orthonormalité et de la base complète s'écrivent sous la forme (43.2b) et (43.3b), autrement dit dans le cas considéré

$$\langle x'|x''\rangle=\delta(x'-x'') \tag{44.3}$$

et

$$\int|x\rangle\langle x|\,dx=\mathrm{I}. \tag{44.4}$$

En représentation-x l'état est décrit par un ensemble continu de composantes

$$\psi_x=\langle x|\psi\rangle\equiv\psi(x) \tag{44.5}$$

qu'on a appelé au chapitre précédent tout simplement *fonction d'onde* ou *fonction* ψ.

A l'opérateur arbitraire F représenté en coordonnées est associée une matrice continue

$$F_{x'x''}=\langle x'|F|x''\rangle. \tag{44.6}$$

En accord avec (43.8b) elle agit sur la fonction $\psi(x)$ suivant la loi

$$\varphi(x)\equiv\varphi_x=\int F_{xx'}\psi_{x'}\,dx'\equiv\int F_{xx'}\psi(x')\,dx'. \tag{44.7}$$

En particulier, selon (43.9b) la matrice de l'opérateur de la coordonnée est diagonale :

$$X_{x'x''}=x'\delta(x'-x''). \tag{44.8}$$

Elle agit donc sur la fonction d'onde de la façon suivante :

$$\varphi(x)=\int x\delta(x-x')\psi(x')\,dx'=x\psi(x), \tag{44.9}$$

c'est-à-dire qu'elle la multiplie tout simplement par x en accord absolu avec la formule (15.1) du chapitre précédent.

Pour trouver la matrice de l'opérateur impulsion dans la représentation-x profitons de la relation de commutation (44.1). Appliquant les opérateurs figurant dans le premier et le second membre de la relation au vecteur $|x''\rangle$ et multipliant le résultat à gauche par le vecteur $\langle x'|$ on obtient

$$\langle x'|X\mathcal{P}|x''\rangle-\langle x'|\mathcal{P}X|x''\rangle=i\hbar\langle x'|x''\rangle.$$

Utilisant l'équation aux valeurs propres (44.2) et sa conjuguée

$$\langle x|X=x\langle x|,$$

de même que la condition d'orthonormalité (44.3) il vient

$$(x'-x'')\langle x'|\mathcal{P}|x''\rangle=i\hbar\delta(x'-x''). \tag{44.10}$$

En se souvenant de la propriété (38.4e) de la fonction δ on conclut que la solution de l'équation algébrique

$$xf(x)=\delta(x)$$

a la forme

$$f(x)=-\delta'(x).$$

Donc de (44.10) on tire

$$\mathcal{P}_{x'x''}=-i\hbar\delta'(x'-x''). \tag{44.11}$$

Tenons compte maintenant de ce que la fonction $\delta'(x)$ est impaire (38.4d) et de sa propriété fondamentale (34.8c). On aboutit alors à la loi suivante de l'action de l'opérateur impulsion sur la fonction d'onde :

$$\varphi(x)=\int\mathcal{P}_{xx'}\psi_{x'}\,dx'=-i\hbar\int\delta'(x-x')\psi(x')\,dx'=$$

$$=i\hbar\int\delta'(x'-x)\psi(x')\,dx'=-i\hbar\frac{d\psi(x)}{dx}, \tag{44.12}$$

c'est-à-dire qu'elle se réduit (au facteur près) à sa dérivation en accord absolu avec la formule (15.2). En s'inspirant de (44.12) et de la propriété fondamentale (38.2) de la fonction δ on peut écrire la matrice de l'opérateur impulsion également sous la forme

$$\mathcal{P}_{x'x''}=-i\hbar\delta(x'-x'')\frac{d}{dx'}. \tag{44.13}$$

Comme on l'a noté à maintes reprises, les variables dynamiques en mécanique quantique de même qu'en mécanique classique peuvent être

exprimées en fonction de la coordonnée et de l'impulsion. Cela signifie que l'opérateur F de toute variable doit s'exprimer au moyen de X et $\mathcal{P}$. Or dans les matrices de ces derniers, comme il découle de (44.8) et (44.13), figure la fonction δ en représentation-x. Il en résulte donc que la matrice $F_{x'x''}$ de toute variable dynamique peut s'écrire sous la forme

$$F_{x'x''}=\delta(x'-x'')\hat{F}, \tag{44.14}$$

où $\hat{F}$ inclut la multiplication par x' et la dérivation par rapport à cette variable.

Portant dans la loi générale (43.8b) déterminant le mode d'action de la matrice de l'opérateur sur la fonction d'onde son expression concrète (44.14) et tenant de nouveau compte de la propriété fondamentale de la fonction δ il est possible de représenter cette loi non pas sous forme matricielle, mais sous forme différentielle :

$$\varphi(x)=\hat{F}\psi(x). \tag{44.15}$$

Au chapitre précédent la grandeur $\hat{F}$ a été tout simplement appelée opérateur de la variable dynamique concernée. Il devient évident de (44.9) et de (44.12) que

$$\hat{X}=x, \quad \hat{\mathcal{P}}=-i\hbar\frac{d}{dx}. \tag{44.16}$$

Ces expressions concrètes des opérateurs coordonnée et impulsion agissant dans l'espace hilbertien des fonctions ψ coïncident avec leurs expressions (15.1) et (15.2).

Ecrivons dans la représentation-x la valeur moyenne (43.11b) de la variable dynamique F dans l'état $|\psi\rangle$ en s'inspirant de (44.14) :

$$\langle F\rangle_\psi=\int\psi^*(x)\hat{F}\psi(x)\,dx. \tag{44.17}$$

Ce résultat coïncide dans le cas analysé avec l'expression générale (17.6) de la valeur moyenne obtenue au chapitre II.

Selon (43.13) la densité de probabilité de retrouver la particule au point de la droite de coordonnée x est égale à

$$W_\psi(x)=|\psi(x)|^2, \tag{44.18}$$

d'où devient évident le sens physique de la fonction ψ discuté en détail au § 13.

Enfin, en calculant à l'aide de la formule générale (43.14b) la probabilité de trouver par mesure de la variable dynamique F dans l'état $|\psi\rangle$ sa valeur f on a

$$W_\psi(f)=\left|\int\psi_f^*(x)\psi(x)\,dx\right|^2, \tag{44.19}$$

et on retrouve ainsi l'un des principaux résultats obtenus au § 17.

En conclusion de ce paragraphe calculons les fonctions propres des opérateurs coordonnée et impulsion dans la représentation-x. Pour le premier d'entre eux l'équation aux valeurs propres s'écrit sous la forme

$$x\psi_{x_0}(x)=x_0\psi_{x_0}(x), \quad \text{ou} \quad (x-x_0)\psi_{x_0}(x)=0. \tag{44.20}$$

Considérant qu'en vertu de la propriété (38.4b) de la fonction δ

$$x\delta(x)=0,$$

on obtient immédiatement

$$\psi_{x_0}(x)=\delta(x-x_0). \tag{44.21}$$

L'équation aux valeurs propres de l'opérateur impulsion en représentation-x a la forme

$$-i\hbar\frac{d\psi_p(x)}{dx}=p\psi_p(x).$$

Pour tout p réel elle a une solution sous forme d'onde plane

$$\psi_p(x)=Ae^{\frac{i}{\hbar}px}.$$

Déterminant la constante A de la condition de normalisation (43.2b) qui dans le cas considéré s'écrit comme

$$\langle p'|p''\rangle=\int\langle p'|x\rangle\langle x|p''\rangle\,dx=\int\psi_{p'}^{*}(x)\psi_{p''}(x)\,dx=\delta(p'-p'')$$

on trouve

$$|A|^2\int e^{\frac{i}{\hbar}(p''-p')x}dx=\delta(p'-p'').$$

Tenant compte du développement (38.7) de la fonction δ en intégrale de Fourier de même que de sa parité (38.4a) il vient

$$|A|^2=\frac{1}{2\pi\hbar}.$$

Se souvenant maintenant que la fonction ψ est déterminée au facteur près dont le module est égal à l'unité on peut poser

$$A=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}},$$

de sorte que la fonction propre de l'opérateur impulsion correspondant à sa valeur propre p est égale à

$$\psi_p(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{i}{\hbar}px}. \tag{44.22}$$

Cette fonction est normée par la condition (43.2b) correspondant au cas d'un spectre continu.

§ 45. Représentation-p (ou d'impulsion)

Dans la solution des problèmes concrets il est parfois utile de se servir de la *représentation-p* dont la base est constituée de vecteurs propres $|p\rangle$ de l'opérateur impulsion :

$$\mathcal{P}|p\rangle = p|p\rangle. \tag{45.1}$$

De même que dans le cas de la coordonnée le spectre de l'opérateur impulsion est purement continu de sorte que les conditions d'orthonormalité et de complétude de la base s'écrivent sous la forme

$$\langle p'|p''\rangle = \delta(p'-p'') \quad \text{et} \quad \int |p\rangle\langle p|\, dp = \mathrm{I}. \tag{45.2}$$

En représentation-p les états sont déterminés par des fonctions d'ondes

$$\psi_p = \langle p|\psi\rangle \equiv \tilde{\psi}(p). \tag{45.3}$$

Le carré du module de cette fonction définit la densité de probabilité de retrouver la valeur p par la mesure de l'impulsion de la particule dans l'état considéré.

En raisonnant de la même façon qu'au paragraphe précédent on voit que les opérateurs coordonnée et impulsion agissant sur la fonction d'onde en représentation-p prennent la forme

$$\hat{X} = i\hbar \frac{d}{dp}, \quad \hat{\mathcal{P}} = p. \tag{45.4}$$

Comme on l'a vu à la fin du § 43, le passage de la représentation-x à la représentation-p s'effectue par l'entremise des formules générales (43.15b) et (43.16b) en faisant appel aux fonctions propres de l'opérateur $\mathcal{P}$ calculées en représentation-x :

$$\tilde{\psi}(p) \equiv \langle p|\psi\rangle = \int \langle p|x\rangle\langle x|\psi\rangle\, dx = \int \psi_p^*(x)\psi(x)\, dx \tag{45.5a}$$

et

$$F_{p'p''} \equiv \langle p'|F|p''\rangle = \int \langle p'|x'\rangle\langle x'|F|x''\rangle\langle x''|p''\rangle\, dx'\, dx'' =$$

$$= \int \psi_{p'}^*(x') F_{x'x''} \psi_{p''}(x'')\, dx'\, dx'' \tag{45.5b}$$

respectivement.

Ayant en vue que ces fonctions propres sont données par la formule (44.22) il apparaît que la fonction d'onde $\tilde{\psi}(p)$ en représentation-p s'exprime au moyen de la fonction d'onde $\psi(x)$ en représentation-x par la relation

$$\tilde{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \psi(x) e^{-\frac{i}{\hbar}px}\, dx, \tag{45.6}$$

autrement dit au moyen de la transformation de Fourier.

On laisse au lecteur, en qualité d'exercice particulièrement utile, le soin de vérifier à l'aide de la formule (45.5b) que les opérateurs coordonnée et impulsion prennent en représentation-p la forme (45.4).

En qualité d'exemple élégant d'application de la représentation-p résolvons le problème suivant : déterminer la distribution des probabilités pour les différentes valeurs de l'impulsion dans le n-ième état stationnaire de l'oscillateur harmonique linéaire.

Comme l'on a vu au tome I, § 159, la fonction d'onde normée de cet état en représentation-x prend la forme

$$\psi_n(x)=\left(\frac{\sqrt{m\omega}}{\sqrt{\pi\hbar}2^n n!}\right)^{1/2} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\,x\right). \tag{45.7}$$

D'après la formule générale (44.19) la distribution de probabilités cherchée sera :

$$W_n(p)=\left|\int \psi_p^*(x)\psi_n(x)\,dx\right|^2, \tag{45.8}$$

où $\psi_n(x)$ est donné par la formule (45.7) et $\psi_p(x)$ par la formule (44.22). Le calcul de cette intégrale est assez difficile et exige la connaissance des propriétés des polynômes d'Hermite. Notant, toutefois, que sous le signe du module dans (45.8) figure la fonction d'onde $\tilde{\psi}_n(p)$ du n-ième état stationnaire en représentation-p on est en droit de procéder ainsi.

Ecrivons l'équation de Schrödinger pour l'oscillateur

$$\frac{\mathcal{P}^2}{2m}|\psi_n\rangle+\frac{m\omega^2}{2}X^2|\psi_n\rangle=E_n|\psi_n\rangle$$

en représentation-p en y portant les expressions (45.4) des opérateurs coordonnée et impulsion :

$$\frac{p^2}{2m}\tilde{\psi}_n(p)-\frac{m\omega^2}{2}\hbar^2\frac{d^2\tilde{\psi}_n(p)}{dp^2}=E_n\psi_n(p). \tag{45.9}$$

Si on compare cette équation différentielle à l'équation de l'oscillateur en représentation-x :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_n(x)}{dx^2}+\frac{m\omega^2}{2}x^2\psi_n(x)=E_n\psi_n(x),$$

on verra qu'au changement des notations des coefficients près

$$\frac{m\omega^2}{2}\leftrightarrow\frac{1}{2m},\quad \text{c'est-à-dire}\quad \omega\leftrightarrow\frac{1}{m},$$

elles coïncident. Donc, tenant compte de (45.7) on peut immédiatement écrire la solution normée de l'équation (45.9) :

$$\tilde{\psi}_n(p)=\left(\frac{1}{\sqrt{\pi m\omega\hbar}2^n n!}\right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2m\omega\hbar}p^2} H_n\left(\sqrt{\frac{1}{m\omega\hbar}}\,p\right). \tag{45.10}$$

Or le carré du module de cette fonction d'onde, comme il a été noté plus

haut, définit justement la distribution cherchée de probabilités des impulsions de sorte qu'on obtient le résultat voulu :

$$W_n(p)=|\tilde{\psi}_n(p)|^2=\frac{1}{2^n n!\sqrt{\pi m\omega\hbar}}e^{-\frac{p^2}{m\omega\hbar}}H_n^2\left(\frac{p}{\sqrt{m\omega\hbar}}\right) \tag{45.11}$$

sans procéder au calcul trop compliqué de l'intégrale (45.8).

§ 46. Représentation énergétique

Examinons maintenant l'équation de Schrödinger (42.9) :

$$i\hbar\frac{\partial|\Psi(t)\rangle}{\partial t}=H|\Psi(t)\rangle. \tag{46.1}$$

Si l'hamiltonien H ne dépend pas explicitement du temps, cette équation peut être résolue par la méthode de séparation des variables. En raisonnant exactement comme dans le § 21 on constate qu'elle possède le système suivant de solutions particulières :

$$|\Psi_E(t)\rangle=e^{-\frac{i}{\hbar}Et}|\psi_E\rangle, \tag{46.2}$$

où les vecteurs $|\psi_E\rangle$ ne dépendent plus du temps. Le vecteur $|\psi_E(t)\rangle$ comme le vecteur $|\psi_E\rangle$ sont des vecteurs propres de l'hamiltonien à la valeur propre E :

$$H|\Psi_E(t)\rangle=E|\Psi_E(t)\rangle \tag{46.3a}$$

et

$$H|\psi_E\rangle=E|\psi_E\rangle. \tag{46.3b}$$

Etant donné le rôle particulièrement grand de l'hamiltonien en mécanique quantique, il est souvent commode de procéder ici en faisant appel à la *représentation énergétique* dont la base est constituée des vecteurs propres $|\psi_E\rangle$ de cet opérateur. C'est particulièrement utile dans les cas où le spectre de l'hamiltonien est purement discret, ce qui sera justement supposé dans la suite. En outre, on admettra que chaque valeur propre est non dégénérée.

Pour abréger désignons le vecteur propre $|\psi_{E_n}\rangle$ de l'hamiltonien, correspondant à la n-ième valeur propre E_n, simplement par $|n\rangle$:

$$H|n\rangle=E_n|n\rangle. \tag{46.4}$$

Alors les conditions d'orthonormalité et de complétude de la base dans la représentation énergétique s'écriront sous la forme

$$\langle m|n\rangle=\delta_{mn} \tag{46.5}$$

et

$$\sum_n|n\rangle\langle n|=1. \tag{46.6}$$

Tout état en représentation énergétique se décrit par l'ensemble des composantes

$$\langle n|\Psi(t)\rangle\equiv c_n(t) \tag{46.7}$$

qui est une fonction d'onde de cet état dans la représentation choisie. Aux opérateurs des variables dynamiques on fait correspondre des matrices

$$F_{mn}=\langle m|F|n\rangle \tag{46.8}$$

qui ne dépendent pas du temps. En vertu de (43.9a) la matrice de l'hamiltonien lui-même sera diagonale :

$$H_{mn}=E_n\delta_{mn}. \tag{46.9}$$

Récrivons l'équation de Schrödinger (46.1) dans la représentation énergétique. Pour cela multiplions-la scalairement à gauche par $\langle n|$ et appliquons au second membre la condition (46.6) :

$$i\hbar\frac{\partial\langle n|\Psi(t)\rangle}{\partial t}=\langle n|H|\Psi(t)\rangle=\sum_m\langle n|H|m\rangle\langle m|\Psi(t)\rangle.$$

Introduisant les notations (46.7), (46.8) et tenant compte de la diagonalité de la matrice de l'hamiltonien (46.9) l'équation de Schrödinger peut se mettre sous une forme très simple :

$$i\hbar\frac{dc_n(t)}{dt}=E_nc_n(t). \tag{46.10}$$

Elle possède une solution

$$c_n(t)=c_n(0)e^{-\frac{i}{\hbar}E_nt}. \tag{46.11}$$

L'état de la fonction d'onde ne possédant qu'une seule composante non nulle $c_n(t)$ a une énergie déterminée, c'est-à-dire est *stationnaire* dans le sens du § 24. Sa dépendance du temps est complètement définie par le facteur exponentiel.

En accord avec la formule générale (43.11a) la valeur moyenne de la variable dynamique F dans l'état $|\Psi(t)\rangle$ est égale à

$$\langle F\rangle_\Psi=\sum_{m,n}F_{mn}c_m^*(t)c_n(t). \tag{46.12}$$

Pour l'hamiltonien lui-même cette expression prend une forme particulièrement simple :

$$\langle H\rangle_\Psi=\sum_nE_n|c_n(t)|^2=\sum_nE_n|c_n(0)|^2, \tag{46.13}$$

où en passant à la dernière forme d'écriture on a utilisé la relation (46.11). Donc la valeur moyenne de l'énergie ne dépend pas du temps comme on devait s'y attendre puisque c'est une grandeur qui se conserve.

Comme il découle de la formule générale (43.13) la probabilité d'obtenir par la mesure de l'énergie dans l'état $|\Psi(t)\rangle$ sa valeur E_n est égale à

$$W_\Psi(E_n)=|c_n(t)|^2=|c_n(0)|^2, \tag{46.14}$$

d'où devient clair le sens physique de la fonction d'onde de l'état considéré en représentation énergétique.

On a quelquefois affaire aux matrices des opérateurs F calculées dans la base formée par des vecteurs dépendant du temps de la forme (46.2) :

$$|n(t)\rangle=e^{-\frac{i}{\hbar}E_nt}|n\rangle. \tag{46.15}$$

Dans ce cas la matrice

$$F_{mn}(t)=\langle m(t)|F|n(t)\rangle \tag{46.16}$$

est également une fonction du temps. Il est évident que

$$F_{mn}(t)=F_{mn}e^{i\omega_{mn}t}, \tag{46.17}$$

où les éléments matriciels F_{mn} sont déterminés par la formule (46.8) et ne dépendent pas du temps, et

$$\omega_{mn}\equiv\frac{E_m-E_n}{\hbar}. \tag{46.18}$$

La grandeur ω_{mn} est appelée « fréquence de transition » entre les états $|m\rangle$ et $|n\rangle$. Dérivant (46.17) par rapport au temps on obtient

$$\frac{dF_{mn}(t)}{dt}=i\omega_{mn}F_{mn}(t) \tag{46.19}$$

et

$$\frac{d^2F_{mn}(t)}{dt^2}=-\omega_{mn}^2F_{mn}(t). \tag{46.20}$$

Ce genre de formalisme avec la relation de commutation des matrices de la coordonnée et de l'impulsion formèrent justement la base à partir de laquelle Born, Heisenberg et Jordan ont échafaudé en 1925 le premier schéma fermé de la théorie quantique, « la mécanique des matrices ».

En conclusion de ce paragraphe montrons comment se réalise le passage de la représentation-x à la représentation énergétique. D'après la formule générale (43.15b) de la fonction d'onde on a

$$c_n(t)=\int\psi_n^*(x)\Psi(x,\,t)\,dx, \tag{46.21}$$

où $\psi_n(x)$ est la fonction propre de l'hamiltonien $\hat{H}$ opérant dans l'espace de la fonction $\psi(x)$ dans la représentation-x :

$$\hat{H}\psi_n(x)=E_n\psi_n(x). \tag{46.22}$$

Pour la matrice de l'opérateur F (43.16b) donne

$$F_{mn}=\int\psi_m^*(x)F_{xx'}\psi_n(x')\,dx\,dx',$$

ou tenant compte de (44.14)

$$F_{mn}=\int\psi_m^*(x)\hat{F}\psi_n(x)\,dx. \tag{46.23}$$

Ainsi donc, le formalisme général développé dans ce chapitre permet d'aboutir à toutes les relations principales de la mécanique quantique *).

*) Voir, par exemple, L. Landau et E. Lifchitz, *Mécanique quantique*, Éditions Mir, Moscou, 1974. En particulier, la représentation énergétique est analysée au § 11 de ce livre.

CHAPITRE IV

MOUVEMENT UNIDIMENSIONNEL

§ 47. Propriétés générales du mouvement unidimensionnel

Dans le chapitre XI du tome I on a examiné une série de problèmes simples résolus au moyen de l'équation de Schrödinger. Tous ces problèmes se rapportaient aux mouvements unidimensionnels, c'est-à-dire aux mouvements dans des champs où l'énergie potentielle ne dépend que d'une seule coordonée x. Dans ces problèmes pour faciliter les calculs on choisissait un champ schématisé au maximum. Par exemple, on résolvait le problème de passage d'un demi-espace à un demi-espace contigu en admettant que dans les deux demi-espaces l'énergie potentielle était constante. Dans ce cas, à la frontière des deux régions, l'énergie potentielle variait par saut et la « courbe » de la variation de l'énergie potentielle en fonction de la coordonnée x se transformait en une ligne brisée, représentée sur les figures 10 et 11. La frontière entre les deux régions dans un tel champ s'appelle en mécanique quantique « barrière de potentiel ».

A côté du cas quand cette barrière sépare deux régions limitées seulement d'un côté, chacune se caractérisant par la valeur constante du potentiel, on a examiné le cas de la barrière de largeur finie, c'est-à-dire d'un champ divisé en trois régions, la région *II* ayant une largeur finie à potentiel $U_{II} > U_I$ et $U_{II} > U_{III}$. Enfin, on a examiné le cas inverse, c'est-à-dire celui d'un puits de potentiel ou d'une « boîte » quand $U_{II} < U_I$ et $U_{II} < U_{III}$ et, pour simplifier au maximum le problème, on a supposé que les barrières séparant la région *II* de la région *I* et *III* étaient de hauteur infinie dans le cas de la « boîte » et que le puits était infiniment profond. En d'autres termes on a admis que ce champ était de telle nature qu'une particule « classique » s'y mouvant (c'est-à-dire une particule obéissant aux lois

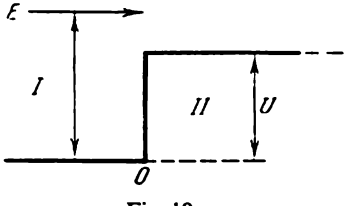


Fig. 10.

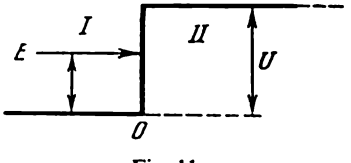


Fig. 11.

de la mécanique classique) ne pouvait quitter la région *II* quelle que fût son énergie.

Sans reprendre les calculs donnés de façon exhaustive au chapitre XI du tome I on rappellera pour la commodité du lecteur (fig. 10 et 11) les principaux résultats qui distinguent, dans les champs décrits, le comportement de la particule quantique de celui de la particule classique. A la frontière des régions séparées par une simple barrière le comportement de la particule quantique dépend essentiellement du rapport entre l'énergie totale E de la particule dans la région *I* et le potentiel dans la région *II*. Au cas où $E < U$ la particule classique frappant la barrière se réfléchit sur la barrière même et ne pénètre pas dans la région *II*, car il lui manque pour cela de l'énergie. Au contraire, la particule quantique pénètre à une certaine distance dans la région « interdite » *II* et, seulement alors, rebrousse chemin pour revenir dans la région *I*, de sorte que le coefficient de réflexion totale est aussi dans ce cas égal à l'unité.

Si $E > U$, la particule classique passe avec certitude au-dessus de la barrière dans la région *II* et continue son mouvement sans entraves avec une énergie cinétique diminuée en conséquence $E - U$. Quant à la particule quantique elle possède dans ce cas également une certaine probabilité de se réfléchir comme une certaine probabilité de poursuivre son chemin.

Enfin, dans le cas d'une barrière de largeur finie, quand $E < U$ la propriété la plus remarquable de la particule quantique réside dans la probabilité finie pour la particule de *traverser* la région interdite où l'énergie totale est inférieure à l'énergie potentielle, c'est-à-dire où l'énergie cinétique est négative. En mécanique quantique ces passages sont appelés « effet tunnel ».

Quant au cas de la particule quantique enfermée dans une « boîte » entre des parois de hauteur infinie (ou ce qui revient au même, dans un puits de potentiel de profondeur infinie) la particularité y réside dans ce que cette limitation du domaine de mouvement libre de la particule est suffisante pour l'apparition de niveaux d'énergie *quantiques* et cela même au cas où dans ce domaine le potentiel reste égal à zéro.

On montrera dans ce chapitre que toutes ces singulières particularités se conservent pour le mouvement unidimensionnel aussi bien dans des champs aux propriétés moins schématisées, quoique dans ces cas plus généraux les équations de Schrödinger ne se résolvent pas de façon aussi exacte. En particulier, dans tout champ se caractérisant seulement par le fait que la particule y est « enfermée », c'est-à-dire que son énergie totale E est inférieure à l'énergie potentielle U à l'extérieur du domaine (mouvement fini), *la particule doit posséder un niveau d'énergie non dégénéré*. Cette propriété à laquelle on se référera dans la suite pour des mouvements unidimensionnels peut être aisément démontrée sans résoudre l'équation de Schrödinger. Soient ψ_1 et ψ_2 les solutions de l'équation unidimensionnelle de Schrödinger

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\{E - U(x)\}\psi = 0,$$

et supposons que ces solutions soient dégénérées, c'est-à-dire qu'elles correspondent toutes les deux au même niveau d'énergie E. Dans ce cas on a

$$\frac{\psi_1''}{\psi_1}=\frac{2m}{\hbar^2}(U-E)=\frac{\psi_2''}{\psi_2}.$$

On y a introduit la notation

$$\psi''\equiv\frac{d^2\psi}{dx^2}.$$

D'où

$$\psi_1''\psi_2-\psi_2''\psi_1=0.$$

Intégrant il vient

$$\psi_1'\psi_2-\psi_2'\psi_1=\text{const}.$$

Comme pour $x=\infty$ $\psi_1=\psi_2=0$, alors const$=0$ et

$$\psi_1'\psi_2-\psi_2'\psi_1=0,$$

d'où

$$\frac{\psi_1'}{\psi_1}=\frac{\psi_2'}{\psi_2}.$$

Intégrant encore une fois on trouve

$$\psi_1=\text{const}\ \psi_2,$$

d'où il découle qu'en fait les deux fonctions d'ondes coïncident, de sorte que le niveau d'énergie est non dégénéré.

Dans les paragraphes suivants on examinera deux cas de mouvement unidimensionnel. Le premier cas correspond à celui du mouvement de la particule dans un puits de potentiel de profondeur finie, c'est-à-dire au cas de mouvement fini, le second, au cas de mouvement libre de la particule quantique. Dans le premier cas l'équation de Schrödinger donne des niveaux d'énergie discrets qui à la limite passent aux niveaux du puits de profondeur infinie. En vertu du théorème démontré plus haut ces niveaux sont non dégénérés. Dans le second, l'énergie se répartit de façon continue mais la solution est doublement dégénérée. Enfin en conclusion sur l'exemple du mouvement unidimensionnel on montrera par la méthode approximative de Brillouin-Kramers-Wentzel qu'entre la mécanique classique, la quantification du mouvement suivant Bohr-Sommerfeld et la mécanique quantique il y a une transition continue.

§ 48. Puits de potentiel

En qualité d'exemple simple du problème conduisant aux valeurs discrètes de l'énergie examinons le mouvement dans un champ dont le potentiel est représenté sur la figure 12, c'est-à-dire dans un puits de potentiel de profondeur finie. Supposons que la particule liée à l'intérieur du puits possède une certaine énergie E. Pour une particule liée l'énergie totale doit être négative et $U_0>T$, mais puisque la valeur nulle de l'énergie potentielle

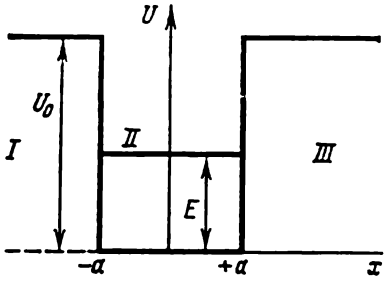


Fig. 12. Schéma d'une « boite » ou d'un puits de potentiel de profondeur finie

est choisie arbitrairement, on la prendra de la sorte que la lecture de l'énergie puisse être faite à partir du fond du puits. Pour le champ représenté à la figure 12 tout l'espace peut être divisé en trois régions :

$$U(x)=\begin{cases} U_0, & x<-a, \\ 0 & -a<x<a, \\ U_0, & x>a. \end{cases}$$

Si on choisit la direction de l'axe X de façon que la fonction ψ ne dépende que d'une seule coordonnée $\psi=\psi(x)$, le problème se réduit à la solution de l'équation de Schrödinger à une dimension

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+U\psi=E\psi \tag{48.1}$$

pour un champ défini par les valeurs de l'énergie potentielle de la figure 12, les solutions possibles étant choisies de façon à satisfaire aux conditions standardisées de continuité et de finitude dans tout l'espace.

Dans la région *II* $U=0$ et l'équation (48.1) prend la forme

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}E\psi=0.$$

Introduisant la notation

$$\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E}=k \tag{48.2}$$

on ramène l'équation de Schrödinger à la forme

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+k^2\psi=0. \tag{48.3}$$

Ses solutions particulières

$$\psi=\cos kx, \quad \sin kx$$

de la particule obéissant à la mécanique classique constituent des oscillations sinusoïdales. En conséquence on appellera ces solutions oscillatoires.

Dans les régions *II* et *III* où $U=U_0>E$ on introduira la notation

$$\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(U_0-E)}=\varkappa \tag{48.4}$$

et on récrira l'équation (48.1) avec cette notation :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}-\varkappa^2\psi=0. \tag{48.5}$$

Dans ce cas les solutions sont de nature exponentielle

$$\psi = e^{\pm \varkappa x}. \tag{48.6}$$

Pour satisfaire aux conditions standardisées les solutions doivent décroître pour x croissant indéfiniment. C'est pourquoi dans la région *I* où $x<0$ dans (48.6) il convient de choisir le signe du haut et dans la région *III* ($x>0$), le signe du bas. Il faut aussitôt remarquer que la particule obéissant à la mécanique classique ne peut quitter le puits, car son énergie potentielle y dépasse l'énergie totale et la particule est incapable de franchir la barrière (cf. les raisonnements sur le problème des barrières, t. I, § 153). Il en résulte que pour la particule classique à l'intérieur du puits les points de coordonnées $x=a$ et $x=-a$ sont des points limites du mouvement oscillatoire. Au contraire, pour une particule « quantique » il existe une certaine probabilité d'être détectée au-delà des limites du puits. Comme le montre la solution (48.6) cette probabilité, égale à $|\psi|^2\,dx$ pour $x<-a$ et $x>a$, décroît exponentiellement, mais n'est pas égale à zéro à la condition que U_0, hauteur des murs du puits, ait une valeur finie. Avec cette propriété quantique caractéristique des microparticules de pouvoir pénétrer dans les régions interdites aux particules classiques on s'est déjà heurté au § 153 du tome I; on y a également expliqué (p. 466) pourquoi cette propriété bizarre des microparticules du point de vue de la physique classique ne contredit pas la loi de conservation de l'énergie.

On a obtenu des solutions de l'équation de Schrödinger pour chacune des trois régions. Maintenant on doit raccorder ces solutions à la frontière des régions pour que la fonction ψ se présente sous forme d'une courbe continue et lisse sur tout l'espace. Pour que la courbe soit continue, il faut que les solutions *oscillantes* pour $x=a$ et $x=-a$ coïncident avec les solutions exponentielles et pour que la courbe soit lisse, il faut aussi que les dérivées premières des fonctions coïncident aux points limites. Il devient immédiatement clair que ces exigences ne peuvent être satisfaites simultanément que dans des cas particuliers.

Cherchons tout d'abord les conditions de continuité. Il est évident avant tout que par suite de la symétrie du champ il suffit de trouver ces conditions sur l'une des frontières. Choisissons pour cela la frontière entre les régions *II* et *III*. Puis notons que puisque

$$\cos(-\alpha)=\cos\alpha \quad \text{et} \quad \sin(-\alpha)=-\sin\alpha,$$

les solutions de la région *II* sont de deux types différents : l'une correspond aux fonctions paires et l'autre, aux fonctions impaires. Examinons tout d'abord les solutions paires :

$$\psi_{II}=A\cos kx, \tag{48.7}$$

où A est la constante de normalisation. Pour satisfaire à l'exigence de finitude pour $x\to\infty$ dans la région *III* la solution doit se présenter sous forme de fonction exponentiellement décroissante

$$\psi_{III}=Be^{-\varkappa x}, \tag{48.8}$$

où B comme A est la constante de normalisation. La condition de continuité exige que pour $x=a$ on ait l'égalité

$$A \cos ka = Be^{-\varkappa a}. \tag{48.9}$$

Or même si cette condition est remplie, la dérivée de la fonction pour $x=a$ présente en général une discontinuité. Pour qu'au cours du passage d'une région à l'autre la fonction varie de façon lisse les dérivées doivent être égales elles aussi :

$$\left(\frac{d\psi_{II}}{dx}\right)_{x=a} = \left(\frac{d\psi_{III}}{dx}\right)_{x=a}. \tag{48.10}$$

On aurait pu écrire cette condition sous une forme explicite et résoudre l'équation obtenue avec (48.9). Mais on obtiendrait le résultat beaucoup plus vite si on tient compte que le logarithme de ψ et sa dérivée première sont continus et bornés si ψ' est continu et borné.

Cela pris en compte on peut tout d'abord prendre le logarithme des deux membres de la formule (48.9) puis les dériver. Les constantes A et B sont dans ce cas négligées. On arrivera au même résultat en exigeant immédiatement la continuité à la frontière des régions de la dérivée logarithmique, c'est-à-dire de $\frac{1}{\psi}\frac{d\psi}{dx}$. Donc de la condition

$$\left(\frac{1}{\psi_{II}}\frac{d\psi_{II}}{dx}\right)_{x=a} = \left(\frac{1}{\psi_{III}}\frac{d\psi_{III}}{dx}\right)_{x=a},$$

tenant compte de (48.8), (48.9) et (48.10), on trouve

$$k \operatorname{tg} ka = \varkappa. \tag{48.11}$$

On laisse au lecteur le soin de vérifier de façon analogue que dans le cas où ψ_{II} s'exprime par une fonction impaire $\psi_{II} = A' \sin kx$, les conditions de finitude et de continuité conduisent à l'exigence

$$k \operatorname{cotg} ka = -\varkappa. \tag{48.12}$$

Ecrivons maintenant la formule (48.11) sous forme explicite tenant compte des expressions de k et $\varkappa$ tirées de (48.2) et (48.4). Il vient

$$\left(\frac{2m}{\hbar^2}E\right)^{1/2} \operatorname{tg}\left(\frac{2m}{\hbar^2}Ea^2\right) = \left[\frac{2m}{\hbar^2}(U_0 - E)\right]^{1/2}. \tag{48.13}$$

Comme la seule grandeur pouvant être modifiée est l'énergie E, la condition (48.13) ne peut être respectée que pour des valeurs déterminées de E. De façon analogue la condition (48.12) conduira à une autre valeur, également choisie, de l'énergie et *les deux conditions* (48.12) *et* (48.13) *conduisent à un spectre discret de niveaux d'énergie de la particule enfermée dans une « boîte » aux parois d'hauteur finie* (ou, ce qui revient au même, dans un puits de potentiel de profondeur finie). Soulignons une fois de plus que cette déduction importante n'a été obtenue qu'en imposant aux solutions de l'équation de Schrödinger les conditions standardisées de finitude et de continuité.

Les équations (48.11) et (48.12) sont des équations transcendantes par rapport à E. Elles peuvent être résolues graphiquement. Décrivons la solution simple suivante en s'adressant d'abord à l'équation (48.11). Introduisons les notations

$$\xi = ka, \quad \eta = \varkappa a. \tag{48.14}$$

Multipliant les deux membres de (48.11) par a on obtient en nouvelles notations

$$\xi \operatorname{tg} \xi = \eta. \tag{48.15}$$

Puis de (48.14), (48.2) et (48.4) on tire

$$\xi^2 + \eta^2 = a^2(k^2 + \varkappa^2) = \left[\frac{2m}{\hbar^2} a^2(U_0 - E) + \frac{2m}{\hbar^2} a^2 E\right] = \frac{2mU_0a^2}{\hbar^2}. \tag{48.16}$$

C'est l'équation du cercle en coordonnées ξ et η de rayon $\left(\frac{2m}{\hbar^2} U_0a^2\right)^{1/2}$. Les niveaux d'énergie cherchés correspondent aux points d'intersection de la courbe $\eta = \xi \operatorname{tg} \xi$ avec le cercle de rayon indiqué. On a donné à la figure 13 la construction correspondant à trois valeurs de U_0a^2. Aux deux premières valeurs correspondent chaque fois un point d'intersection dans le premier quadrant (ξ et η ne peuvent prendre que des valeurs positives!) et à la troisième deux points d'intersection.

L'équation (48.12) au cas des solutions impaires dans la région *II* conduit en de nouvelles notations à la condition

$$\eta = -\xi \operatorname{cotg} \xi. \tag{48.17}$$

Les valeurs correspondantes de l'énergie s'obtiennent en résolvant graphiquement cette équation avec l'équation du cercle (48.16). La construction donnée à la figure 14 montre que pour $U_0a^2 = \frac{\hbar^2}{2m}$ les courbes ne se coupent

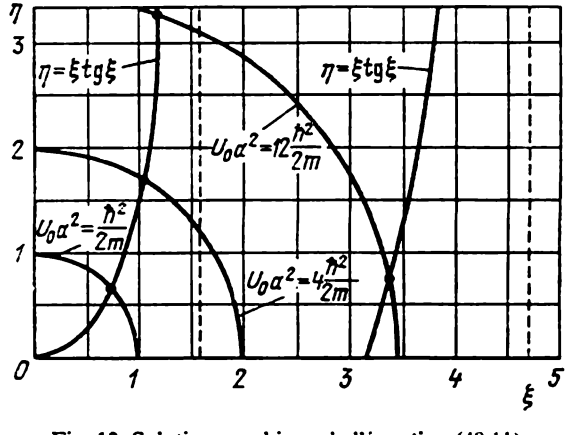


Fig. 13. Solution graphique de l'équation (48.11)

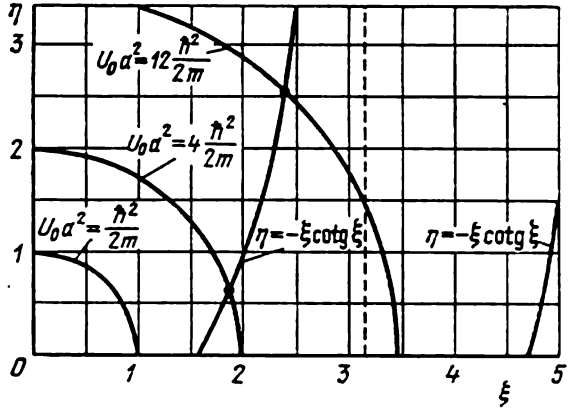


Fig. 14. Solution graphique de l'équation (48.12)

pas tandis que pour les deux valeurs suivantes on a chaque fois une intersection. Ainsi pour trois valeurs successives de U_0a^2 on obtient respectivement un, deux et trois niveaux d'énergie.

Dans le tome I, § 156 on a étudié le problème de la particule dans une boîte aux parois infiniment hautes ou parfaitement dures ($U_0 \to \infty$). On a montré que dans ces conditions on avait pour la particule un nombre infini de niveaux d'énergie exprimés par la formule

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}. \tag{48.18}$$

Pour contrôler les résultats obtenus montrons que les formules (48.12) et (48.13) se transforment dans le cas limite où $U_0 \to \infty$ en la formule (48.18).

La formule (48.11) donne

$$\operatorname{tg} ka = \frac{\varkappa}{k} = \sqrt{\frac{U_0 - E}{E}}. \tag{48.19}$$

Pour $U_0 \to \infty$ le second membre de cette formule tend vers ∞. Cela signifie qu'à la limite

$$ka = n\frac{\pi}{2} \qquad (n \text{ est impair})$$

d'où tenant compte de l'expression de k (48.2) il vient

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \qquad (n \text{ est un entier impair}).$$

Pour le cas d'une fonction ψ impaire de la formule (48.12) il est facile de trouver de façon analogue

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \qquad (n \text{ est un entier pair}).$$

Par suite, en général,

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots).$$

On voit qu'on aboutit à un résultat coïncidant avec (48.18) obtenu directement dans le cas de murs parfaitement durs.

§ 49. Particule libre

Un des problèmes les plus simples et en même temps instructifs de la mécanique quantique est le problème de la particule libre, c'est-à-dire d'une particule se mouvant en l'absence de forces agissant dans la direction qu'on prend pour l'axe x. Comme par hypothèse les forces n'agissent pas, l'énergie potentielle $U = \text{const}$ peut être prise égale à zéro. Dans la fonction de Hamilton de la mécanique classique ne figure dans ce cas que l'énergie cinétique

$$H = \frac{p^2}{2m}. \tag{49.1}$$

L'opérateur de Hamilton, l'hamiltonien, correspondant à (49.1) s'obtient en tenant compte de ce que pour le choix adopté de l'axe de coordonnées x $p = p_x$ et l'opérateur impulsion sera

$$p = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}, \tag{49.2}$$

quant à l'opérateur de Hamilton, il aura pour expression

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}. \tag{49.3}$$

L'équation de Schrödinger prend dans ce cas la forme

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi. \tag{49.4}$$

Les solutions particulières de cette équation sont évidemment

$$\psi_{1,2} = e^{\pm \sqrt{\frac{2mE}{\hbar}} x}. \tag{49.5}$$

Ces solutions vérifient les conditions standardisées de finitude et de continuité sur tout l'espace, quelles que soient les valeurs positives de E (cf. § 8) :

$$E > 0. \tag{49.6}$$

Ainsi donc, le spectre des valeurs propres de l'énergie dans le cas considéré est continu à la différence du spectre discret de l'exemple examiné au paragraphe précédent.

Par une vérification directe, à savoir en portant les fonctions ψ_1 et ψ_2 de (49.5) dans l'équation aux fonctions propres de l'opérateur énergie

(49.4), on peut se convaincre qu'à ces deux fonctions correspond une même valeur de l'énergie E. Cela montre qu'on a ici affaire à une dégénérescence et notamment à une dégénérescence double. Pour comprendre le sens physique de cette dégénérescence on vérifiera tout d'abord si les fonctions propres de l'opérateur énergie ne sont pas dans ce cas également des fonctions propres de l'opérateur impulsion. Remarquons avant tout que dans les conditions choisies l'énergie est tout simplement l'énergie cinétique $\frac{1}{2}mv^2$ et par suite

$$\sqrt{2mE}=mv=p.$$

Cela pris en compte, procédons à la vérification en recourant à l'expression de l'opérateur impulsion (49.2) :

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi_1}{\partial x}=\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}e^{i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x}=\sqrt{2mE}\psi_1=p\psi_1,$$

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi_2}{\partial x}=\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}e^{-i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x}=-\sqrt{2mE}\psi_2=-p\psi_2.$$

On voit que les fonctions propres de l'opérateur énergie sont en réalité également des fonctions propres de l'opérateur impulsion mais à l'une d'elles correspond la valeur propre $+p$ et à l'autre, la valeur propre $-p$. Donc la dégénérescence des fonctions propres de l'opérateur énergie est ici liée à l'indétermination de la direction du mouvement rectiligne de la particule libre.

Examinons maintenant encore une propriété importante des fonctions propres du spectre continu. Les fonctions $e^{i\frac{p}{\hbar}x}$ satisfont à l'exigence de finitude pour toutes les valeurs de x de $-\infty$ à $+\infty$, mais elles ne satisfont pas à l'exigence d'être de carré intégrable, car

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*\psi\,dx=\int_{-\infty}^{+\infty}e^{i\frac{p}{\hbar}x}e^{-i\frac{p}{\hbar}x}\,dx=\int_{-\infty}^{+\infty}dx\to\infty.$$

Il s'ensuit que ces fonctions ne peuvent être normées de façon habituelle.

Il apparaît que cette difficulté survient dans tous les cas où l'opérateur a un spectre continu de valeurs propres.

Cette différence entre les fonctions propres des spectres continu et discret est très caractéristique. Au cas d'un spectre discret on a une série de fonctions dénombrables $\psi_1, \psi_2, \ldots$, ainsi qu'une suite discrète associée de valeurs propres $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$ Au cas d'un spectre continu la fonction propre $\psi(x, \lambda)$ dépend du paramètre λ qui varie continûment [voir, par exemple, la formule (49.5) où ce paramètre variant continûment est $p=\sqrt{2mE}$]. On ne peut donc pas associer à une telle fonction pour une valeur déterminée de λ des fonctions du spectre discret. Cela résulte du fait que l'onde infinie décrite par la formule (49.5) est une abstraction mathéma-

tique semblable à l'abstraction mathématique de l'onde rigoureusement monochromatique. L'onde quasi monochromatique réelle (voir t. I, § 135) est pour ainsi dire un paquet d'ondes formé par la superposition d'ondes monochromatiques à fréquence continûment variable dans un certain intervalle. De façon analogue dans des conditions physiques réelles on n'a jamais affaire à des particules dont la position est indéterminée dans l'intervalle de $-\infty$ à $+\infty$, mais on peut par ailleurs affirmer que la particule se trouve quelque part sur un segment de longueur limitée. La fonction d'onde décrivant le comportement d'une telle particule est limitée dans l'espace. Une telle onde peut être obtenue par superposition d'une série d'ondes illimitées, qui au-delà des limites d'un certain segment s'amortissent réciproquement par interférence, c'est-à-dire que cette onde est un paquet d'ondes. Mathématiquement ce paquet est représenté par une intégrale étendue à un petit intervalle $\Delta\lambda$ des valeurs du paramètre λ :

$$\int_{\lambda}^{\lambda+\Delta\lambda} \psi(x, \lambda)\, d\lambda.$$

Il apparaît que ces intégrales, appelées différentielles propres, se conduisent de la même façon que les fonctions propres du spectre discret : elles sont mutuellement orthogonales et peuvent être normées de façon habituelle. Ce mode de normalisation des fonctions d'ondes du spectre continu est en principe valable, mais pratiquement est fort incommode par suite des calculs rébarbatifs qu'il nécessite.

Un autre procédé consiste à transformer le spectre continu en un spectre discret avec des distances infiniment petites entre des niveaux voisins. Pour cela il faut se représenter que la particule est enfermée dans une boîte cubique d'arête de longueur L. Pour une longueur suffisamment grande de L on peut tout d'abord négliger l'influence des parois et en second lieu (cf. t. I, p. 476) la distance entre les niveaux devient si petite que le spectre se transforme en un spectre quasi continu et à la limite pour $L \to \infty$ il devient continu, la normalisation des fonctions propres se ramenant à celle de la méthode précédente. Or cette méthode est dans la pratique incommode.

Il existe enfin une troisième méthode qui joue un grand rôle en mécanique quantique. Elle consiste à introduire une fonction spéciale possédant des propriétés très particulières, la fonction δ de Dirac (voir § 38). On ne s'arrêtera pas ici sur ce procédé car il a été examiné au § 38. Remarquons seulement que dans les notations maintenant adoptées au cas d'un spectre continu la condition de normalisation imposée à la fonction δ s'écrit de la façon suivante :

$$\int \psi^*(x, \lambda')\psi(x, \lambda'')\, dx = \delta(\lambda' - \lambda''). \tag{49.7}$$

Formellement ce procédé est absolument équivalent à la normalisation au moyen des différentielles propres et à la normalisation « dans une

boîte ». Il a été appliqué au § 44 à la recherche des fonctions propres normées de l'opérateur impulsion qui coïncident avec les solutions (49.5) au facteur près.

Exercice. Résoudre le problème de la particule libre en posant que ψ est une fonction des trois coordonnées x, y, z. Montrer qu'au facteur de normalisation près les fonctions propres de l'opérateur énergie sont dans ce cas :

$$\psi(x, y, z)=e^{\pm\frac{i}{\hbar}(xp_x+yp_y+zp_z)}. \tag{49.8}$$

(*Conseil.* Utiliser la méthode de séparation des variables décrite au t. I, § 161).

§ 50. Approximation quasi classique (méthode BKW)

Au § 22 on a montré qu'à la limite pour $\hbar\to 0$ l'équation de Schrödinger se transforme continûment en l'équation fondamentale de la mécanique classique, en l'équation aux dérivées partielles de Hamilton-Jacobi, autrement dit on a montré que la mécanique classique est le cas limite de la mécanique quantique. Ensuite déjà dans le premier tome (§ 114) on a pris connaissance du principe de correspondance en vertu duquel les résultats obtenus par application des principes de quantification de Bohr-Sommerfeld se transforment continûment, pour des grands nombres quantiques, en des résultats calculés en mécanique classique. C'est précisément ce fait qui est généralisé dans le principe de correspondance reliant la théorie semi-classique de Bohr à la mécanique classique. Enfin, dans le § 141 du premier tome on a appris un fait intéressant permettant de relier toujours la même théorie semi-classique de Bohr à la mécanique quantique. Notamment il se révéla que les orbites stationnaires de l'atome de Bohr, choisies sur la base de la condition quantique de Bohr-Sommerfeld

$$\oint p\,dq=nh,$$

étaient justement les orbites dont la longueur de circonférence contient un nombre entier d'ondes de de Broglie

$$\lambda=\frac{h}{p}.$$

Tous ces faits soulignent l'existence d'une succession continue de degrés d'approximations conduisant de l'équation de Schrödinger, par l'intermédiaire de la théorie de Bohr, à la mécanique classique. Cette liaison apparaît d'une façon particulièrement nette au cas du mouvement unidimensionnel si on utilise la méthode d'approximation de Brillouin-Kramers-Wentzel (BKW) appelée *approximation quasi classique.*

Dans nos desseins il est commode de récrire l'équation unidimensionnelle de Schrödinger

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi=0$$

en désignant par des primes les dérivées en x :

$$\hbar^2\psi''+2m(E-U)\psi=0. \tag{50.1}$$

Sa solution sera cherchée sous la forme

$$\psi=e^{i\frac{S(x)}{\hbar}}, \tag{50.2}$$

où la désignation de la fonction $S(x)$ ayant la dimension de l'action indique le lien de cette solution avec l'équation classique de Hamilton-Jacobi.

Réalisant la substitution on obtient l'équation

$$i\hbar S''-S'^2+2m(E-U)=0. \tag{50.3}$$

L'équation (50.3) est exacte; sa solution de différent degré d'approximation sera cherchée en la représentant sous forme de série suivant le paramètre petit pour lequel sera choisi $\hbar$:

$$S(x)=S_0(x)+\hbar S_1(x)+\hbar^2 S_2(x)+\ldots$$

Malheureusement cette série a une mauvaise convergence créant ainsi des difficultés à la recherche des approximations d'ordre suffisamment élevé. Cependant pour nos fins il suffit de ne prendre que les deux premiers termes de la série :

$$S(x)\cong S_0(x)+\hbar S_1(x). \tag{50.4}$$

Portons cette solution approximative dans (50.2) en ne conservant que les termes linéaires en $\hbar$:

$$2m(E-U)-S_0'^2+\hbar(iS_0''-2S_0'S_1')=0. \tag{50.5}$$

Pour que (50.5) se réalise identiquement, chacun des termes isolés ne contenant pas $\hbar$ (ou ce qui revient au même contenant $\hbar^0$) ainsi que le coefficient de $\hbar$ doivent s'annuler :

$$2m(E-U)-S_0'^2=0, \tag{50.6}$$

$$iS_0''-2S_0'S_1'=0. \tag{50.7}$$

Examinons d'abord la condition (50.6) correspondant à l'approximation d'ordre zéro. Il s'en dégage

$$S_0'=\pm\sqrt{2m(E-U)}.$$

Mais $\sqrt{2m(E-U)}$ n'est autre chose que l'impulsion classique p. Donc

$$S_0'=\pm\sqrt{2m(E-U)}=\pm p,$$

$$S_0=\pm\int_{x_0}^{x} p\,dx, \tag{50.8}$$

où x_0 est la coordonnée d'un certain point fixe sur la droite le long de laquelle s'effectue le mouvement. Ainsi donc l'approximation d'ordre zéro est tout simplement une solution de la mécanique classique.

L'équation (50.7) permet de trouver $S_1(x)$. Elle donne

$$S_1'(x)=\frac{1}{2}i\frac{S_0''}{S_0'}=\frac{1}{2}i\frac{d}{dx}\ln S_0'.$$

Intégrant on trouve

$$S_1=\frac{1}{2}i\ln S_0'=\frac{1}{2}i\ln p. \tag{50.9}$$

Donc dans l'approximation adoptée la fonction $S(x)$ est égale à

$$S(x)=\pm\int_{x_0}^{x}p\,dx+i\hbar\ln\sqrt{p}. \tag{50.10}$$

Portant ce $S(x)$ dans la solution de (50.2) on obtient après certaines transformations

$$\psi=\frac{c}{\sqrt{p}}e^{\pm\frac{i}{\hbar}\int p\,dx}. \tag{50.11}$$

Les solutions avec le signe « + » et « − » dans l'exposant sont linéairement indépendantes. Donc la solution générale approximative sera

$$\psi=\frac{c'}{\sqrt{p}}e^{\frac{i}{\hbar}\int p\,dx}+\frac{c}{\sqrt{p}}e^{-\frac{i}{\hbar}\int p\,dx}. \tag{50.12}$$

La solution (50.12) peut être écrite également sous une forme condensée :

$$\psi=\frac{c}{\sqrt{p}}\cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_{x_0}^{x}p\,dx+\vartheta\right), \tag{50.13}$$

où c et ϑ sont des constantes arbitraires.

Les solutions approximatives (50.12) et (50.13) sont habituellement dites solutions BKW.

Examinons maintenant le cas de la particule se mouvant dans un puits de potentiel unidimensionnel, ce puits n'étant pas rectangulaire comme au § 48 mais de forme quelconque à un minimum (fig. 15). On a vu au § 48 que l'énergie de la particule se trouvant dans la région *II* où $E<U$, c'est-à-dire à la condition que la particule exécute un mouvement fini, se quantifie. Par suite la particule se mouvant à l'intérieur du puits se trouve à un certain niveau discret E. De plus des conditions générales du mouvement unidimensionnel en mécanique quantique, comme on l'a vu au § 47, il se dé-

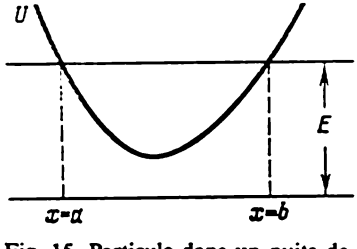


Fig. 15. Particule dans un puits de potentiel

gage que ce niveau est non dégénéré, autrement dit qu'à la valeur de son énergie E correspond un niveau et un seul. Les points d'intersection de ce niveau avec le diagramme de potentiel $x=a$ et $x=b$ correspondent aux points limites du mouvement classique de la particule à l'intérieur du puits : en ces points l'énergie cinétique de la particule devient égale à zéro et l'énergie totale, à l'énergie potentielle, la particule obéissant à la mécanique classique commençant à se mouvoir en sens inverse. La situation est différente en mécanique quantique : pour $|x|>a$ l'énergie potentielle devient supérieure à l'énergie cinétique $U>E$, et l'impulsion $p=\sqrt{2m(E-U)}=i\sqrt{2m(U-E)}$ est purement imaginaire. Donc les exposants des termes exponentiels de l'expression (50.12) deviennent réels et l'un de ces termes si la valeur absolue de x croît (c'est-à-dire lorsque la particule classique s'éloigne du point limite) diminue infiniment tandis que l'autre augmente

$$\psi=\frac{c'}{\sqrt{|p|}}e^{-\frac{1}{\hbar}\int|p|\,dx}+\frac{c''}{\sqrt{|p|}}e^{\frac{1}{\hbar}\int|p|\,dx},$$

où par $|p|$ on désigne le nombre réel

$$|p|=\sqrt{2m(U-E)}.$$

Négligeant le terme croissant on obtient pour la région I où $|x|\geqslant a$,

$$\psi_I=\frac{c'}{\sqrt{|p|}}e^{-\frac{1}{\hbar}\int_x^a|p|\,dx} \tag{50.14}$$

et de façon analogue pour la région III

$$\psi_{III}=\frac{c''}{\sqrt{|p|}}e^{-\frac{1}{\hbar}\int_x^b|p|\,dx}. \tag{50.15}$$

Dans la région II la solution est oscillante :

$$\psi_{II}=\frac{c}{\sqrt{p}}\cos\left(\frac{1}{\hbar}\int p\,dx+\vartheta\right). \tag{50.16}$$

Mais aux points de rebroussement $x=a$ et $x=b$ elle n'est plus valable, car $U=E$ et

$$\frac{1}{\sqrt{p}}=\frac{1}{\sqrt{2m(E-U)}}\to\infty.$$

A l'extérieur de la région II, au voisinage des points de rebroussement les solutions exponentielles (50.14) et (50.15) croissent également de façon infinie car $\sqrt{|p|}=\sqrt{2m(U-E)}$ tend vers zéro et le problème mathématique délicat se ramène à ce que les deux solutions approximatives, l'exponentielle et l'oscillante, pour $x=a$ et $x=b$ en croissant ont approximé *la même* solution particulière de l'équation exacte de Schrödinger

$$\hbar^2\psi''+p^2(x)\psi=0.$$

Ce problème a été l'objet d'une discussion mathématique détaillée qu'on s'abstiendra de reproduire ici*). La réponse est la suivante : les solutions « valables » (c'est-à-dire les solutions satisfaisant à l'exigence mentionnée) sont :

$$\psi(x)=\frac{c'}{\sqrt{|p(x)|}}e^{-\frac{1}{\hbar}\int_x^a |p|\,dx}, \quad |x|\geqq a, \tag{50.17}$$

$$\psi(x)=\frac{c'}{\sqrt{p(x)}}2\cos\left\{\frac{1}{\hbar}\int_x^a p\,dx-\frac{\pi}{4}\right\}, \quad |x|\leqq a, \tag{50.18}$$

et de façon analogue

$$\psi''(x)=\frac{c''}{\sqrt{|p(x)|}}e^{-\frac{1}{\hbar}\int_x^b |p|\,dx}, \quad |x|\geqq b, \tag{50.19}$$

$$\psi''(x)=\frac{c''}{\sqrt{p(x)}}2\cos\left\{\frac{1}{\hbar}\int_x^b p\,dx-\frac{\pi}{4}\right\}, \quad |x|\leqq b. \tag{50.20}$$

Pour illustrer les relations entre la solution exacte de l'équation de Schrödinger et l'approximation « valable » BKW correspondante on a donné des courbes tracées sous les deux conditions pour le cas du cinquième état énergétique d'un oscillateur harmonique linéaire (fig. 16 et 17).

On montrera maintenant que l'approximation BKW valable pour la région permise, c'est-à-dire à l'intérieur du puits pour $a\leqq x\leqq b$, est bien celle qu'on obtient de façon quasi classique, c'est-à-dire en recourant à la mécanique classique et en se conformant à la règle de quantification de Bohr-Sommerfeld (quantification aux nombres demi-entiers). A cette fin comparons l'approximation « valable » de la solution pour la région *II*, c'est-à-dire à l'intérieur d'un puits, pour le cas où l'on se dirige du point limite correspondant à $x=a$, avec la solution correspondant au mouvement à partir du point $x=b$. Comme les deux solutions ont lieu *pour une même énergie E* et les niveaux à l'intérieur du puits *ne sont pas dégénérés, les solutions doivent être égales l'une à l'autre*

$$\frac{c'}{\sqrt{|p(x)|}}\cos\left\{\frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x)\,dx-\frac{\pi}{4}\right\}=\frac{c''}{\sqrt{|p(x)|}}\cos\left\{\frac{1}{\hbar}\int_x^b p(x)\,dx-\frac{\pi}{4}\right\}, \tag{50.21}$$

la somme des phases étant dans ce cas constante. L'égalité écrite n'est

*) Voir L. Landau et E. Lifchitz, *Mécanique quantique*, Éditions Mir, Moscou, 1974 (traduit du russe).

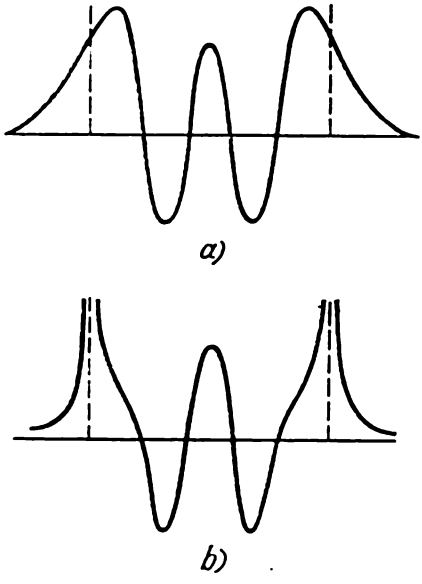


Fig. 16. Comparaison de l'allure exacte de la fonction de Schrödinger et de son approximation quasi classique par la méthode BKW; *a)* fonction de Schrödinger pour le niveau d'énergie $n=5$ d'un oscillateur harmonique linéaire; *b)* approximation BKW pour le même cas

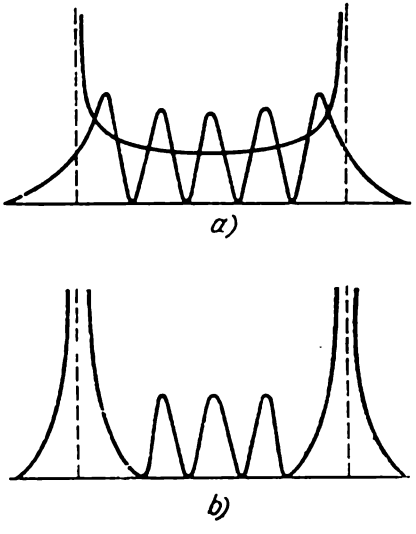


Fig. 17. *a)* Comparaison de l'allure de la fonction de Schrödinger et de la courbe de distribution classique; *b)* approximation quasi classique pour un cas identique

possible que dans le cas où cette somme des phases est égale à un multiple entier de π avec $c''=(-1)^n c'$. Donc

$$\left\{\frac{1}{\hbar}\left[\int_a^x p(x)\,dx+\int_x^b p(x)\,dx\right]-\frac{\pi}{2}\right\}=n\pi,$$

ou

$$\int_a^b p(x)\,dx=\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi\hbar.$$

Mais comme

$$J=\oint p(x)\,dx=2\int_a^b p(x)\,dx,$$

alors

$$J=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\cdot 2\pi=\left(n+\frac{1}{2}\right)h, \tag{50.22}$$

où $\hbar \cdot 2\pi = h$ est la constante de Planck. On a obtenu de la sorte la condition quantique de l'Ancienne Théorie des Quanta mais avec un nombre quantique demi-entier $n+\frac{1}{2}$. Il s'ensuit que les nombres quantiques demi-entiers reflètent de façon plus exacte les niveaux quantiques d'énergie de l'oscillateur linéaire que les nombres quantiques entiers n. Dans le calcul des fréquences le terme constant $\frac{1}{2}h\nu = \frac{1}{2}\hbar\omega$ disparaît, par suite cette imprécision des conditions quantiques de Sommerfeld restait indiscernable.

De tout ce qui vient d'être dit il découle que l'approximation BKW pour un mouvement unidimensionnel présente de façon très claire la succession

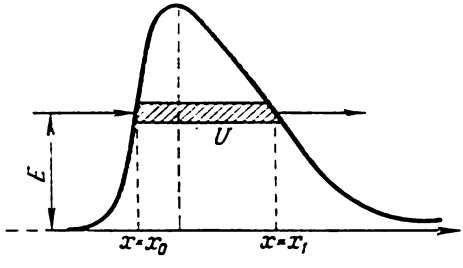


Fig. 18. Effet tunnel

des précisions à mesure qu'on passe de la solution classique à la solution quantique de Bohr-Sommerfeld. La prise en compte des termes suivants du développement en paramètre petit donne une solution quantique plus exacte. A l'aide de la méthode d'approximation BKW on résout une série de problèmes en mécanique quantique. Dans leur nombre se trouve le problème des transitions tunnels, c'est-à-dire de la traversée de la barrière pour la condition $E < U$. La solution complète de ce problème pour le cas simplifié de barrière à une dimension a été donnée au tome I, § 154. Pour une barrière de forme quelconque (fig. 18) la solution approximative quasi classique conduit à la formule de la « transparence de la barrière »

$$D = e^{-\frac{2}{\hbar}\int_{\bullet}^{\bullet}\sqrt{2m(U-E)}\,dx} \tag{50.23}$$

Le lecteur trouvera la déduction dans le livre de L. Landau et E. Lifchitz, *Mécanique quantique*, chap. VII, § 50.

CHAPITRE V

MOUVEMENT DANS UN CHAMP DE FORCES CENTRAL

§ 51. Moment cinétique

Dans ce chapitre on s'occupera de l'étude du problème important de la physique quantique : le mouvement dans un champ de forces central.

Dans l'étude d'un tel mouvement du point matériel en mécanique newtonienne un rôle important est joué par la grandeur représentée par le moment cinétique par rapport à un centre immobile. Un rôle aussi important est joué en mécanique quantique par l'opérateur de moment cinétique. Les opérateurs des composantes du moment cinétique en coordonnées cartésiennes sont (§ 15) :

$$\left.\begin{aligned} \hat{L}_x &= \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right), \\ \hat{L}_y &= \frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right), \\ \hat{L}_z &= \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right). \end{aligned}\right\} \tag{51.1}$$

On utilisera souvent dans ce chapitre des coordonnées sphériques. Commençons donc par la déduction des formules nécessaires en ces coordonnées. Ecrivons pour commodité les formules permettant de passer des coordonnées cartésiennes aux coordonnées sphériques et inversement :

$$\left.\begin{aligned} &x = r\sin\vartheta\cos\varphi, \quad y = r\sin\vartheta\sin\varphi, \quad z = r\cos\vartheta, \\ &r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}, \quad \vartheta = \arccos\frac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}, \quad \varphi = \operatorname{arctg}\frac{y}{x}. \end{aligned}\right\} \tag{51.2}$$

On aurait pu maintenant effectuer le changement de variables dans les formules (51.1) en appliquant les règles habituelles du calcul différentiel. Mais on atteindra plus rapidement le but cherché de la façon suivante. Ecrivons la différentielle totale ψ considérée comme une fonction de x, y, z :

$$d\psi = \frac{\partial\psi}{\partial x}dx + \frac{\partial\psi}{\partial y}dy + \frac{\partial\psi}{\partial z}dz.$$

Passons maintenant aux coordonnées sphériques en utilisant les formules

de transformation (51.2) et en posant que r et ϑ demeurent constants et que seul φ varie :

$$\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}=\frac{\partial\psi}{\partial x}\cdot\frac{\partial x}{\partial\varphi}+\frac{\partial\psi}{\partial y}\cdot\frac{\partial y}{\partial\varphi}+\frac{\partial\psi}{\partial z}\cdot\frac{\partial z}{\partial\varphi}=$$

$$=-\frac{\partial\psi}{\partial x}r\sin\vartheta\sin\varphi+\frac{\partial\psi}{\partial y}r\sin\vartheta\cos\varphi=x\frac{\partial\psi}{\partial y}-y\frac{\partial\psi}{\partial x}.$$

Or d'après (51.1)

$$\hat{L}_z\psi=\frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial\psi}{\partial y}-y\frac{\partial\psi}{\partial x}\right),$$

et donc

$$\hat{L}_z=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}. \tag{51.3}$$

Posons maintenant que r et φ restent constants et seul ϑ varie. Par un calcul analogue on obtient

$$\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}=\operatorname{cotg}\vartheta\left(x\frac{\partial\psi}{\partial x}+y\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)-\operatorname{tg}\vartheta z\frac{\partial\psi}{\partial z}. \tag{51.4}$$

Multiplions la seconde des formules (51.1) par i et ajoutons le résultat à la première; après des calculs élémentaires on trouve en appliquant l'opérateur obtenu à toute fonction ψ :

$$(\hat{L}_x+i\hat{L}_y)\psi=\hbar\left[iz\frac{\partial\psi}{\partial y}+z\frac{\partial\psi}{\partial x}-(x+iy)\frac{\partial\psi}{\partial z}\right]. \tag{51.5}$$

Considérant que

$$x+iy=r\sin\vartheta(\cos\varphi+i\sin\varphi)=re^{i\varphi}\sin\vartheta,$$

$$z=r\cos\vartheta,$$

calculons

$$(\hat{L}_x+i\hat{L}_y)\psi=\hbar e^{i\varphi}\left(ire^{-i\varphi}\cos\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial y}+re^{-i\varphi}\cos\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial x}-r\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)=$$

$$=\hbar e^{i\varphi}\left[i(x-iy)\operatorname{cotg}\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial x}+(x-iy)\operatorname{cotg}\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial x}-r\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial z}\right]=$$

$$=\hbar e^{i\varphi}\left[\operatorname{cotg}\vartheta\left(x\frac{\partial\psi}{\partial x}+y\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)-\operatorname{tg}\vartheta z\frac{\partial\psi}{\partial z}+i\operatorname{cotg}\vartheta\left(x\frac{\partial\psi}{\partial y}-y\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)\right]$$

et finalement tenant compte de (51.4) et omettant ψ on obtient pour les opérateurs

$$\hat{L}_x+i\hat{L}_y=\hbar e^{i\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\vartheta}+i\operatorname{cotg}\vartheta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right). \tag{51.6}$$

De façon analogue on trouve

$$\hat{L}_x-i\hat{L}_y=-\hbar e^{-i\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\vartheta}-i\operatorname{cotg}\vartheta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right). \tag{51.7}$$

En s'inspirant des formules (51.6) et (51.7) on peut trouver rapidement l'opérateur du carré du moment cinétique. Il est facile de vérifier que

$$\hat{L}^2=\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2=\frac{1}{2}(\hat{L}_x+i\hat{L}_y)(\hat{L}_z-i\hat{L}_y)+$$
$$+\frac{1}{2}(\hat{L}_x-i\hat{L}_y)(\hat{L}_x+i\hat{L}_y)+\hat{L}_z^2. \tag{51.8}$$

Pour le calcul de cet opérateur il faut profiter des formules (51.3), (51.6), (51.7) et effectuer avec soin les dérivations en se conformant exactement à l'ordre indiqué des opérateurs-facteurs. Par exemple

$$(\hat{L}_x+i\hat{L}_y)(\hat{L}_x-i\hat{L}_y)\psi=-\hbar^2e^{i\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\vartheta}+i\operatorname{cotg}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\left\{e^{-i\varphi}\cdot\left(\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}-i\operatorname{cotg}\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\right)\right\}=$$
$$=-\hbar^2\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\vartheta^2}+\operatorname{cotg}\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}+\operatorname{cotg}^2\vartheta\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+i\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\right).$$

En calculant de la sorte les deux opérateurs restants (voir ex. 3 à la fin du paragraphe), puis les substituant dans (51.8) et effectuant les simplifications éventuelles on obtient

$$\hat{L}^2=-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2}+\operatorname{cotg}\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)$$

ou sous une forme plus condensée

$$\hat{L}^2=-\hbar^2\left\{\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}. \tag{51.9}$$

L'opérateur

$$\hat{\Lambda}=-\left\{\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\} \tag{51.10}$$

est appelé *opérateur de Legendre*. Il joue un grand rôle dans la théorie des fonctions sphériques ainsi que dans tous les problèmes de physique mathématique où ces fonctions sont appliquées. A l'aide de la notation (51.10) écrivons pour abréger

$$\hat{L}^2=\hbar^2\hat{\Lambda}. \tag{51.11}$$

Exercices. 1. Utilisant les formules (51.2) montrer que

$$\frac{\partial}{\partial x}=\sin\vartheta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\cos\vartheta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta}-\frac{1}{r}\frac{\sin\varphi}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\varphi}, \tag{51.12}$$

$$\frac{\partial}{\partial y}=\sin\vartheta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\cos\vartheta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta}+\frac{1}{r}\frac{\cos\varphi}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\varphi}, \tag{51.13}$$

$$\frac{\partial}{\partial z}=\cos\vartheta\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{r}\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}. \tag{51.14}$$

2. Par une transformation directe des coordonnées montrer que les opérateurs des composantes L_x, L_y, L_z en coordonnées polaires s'expriment par les formules

$$L_x = -\frac{\hbar}{i}\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \operatorname{ctg}\vartheta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right), \tag{51.15}$$

$$L_y = \frac{\hbar}{i}\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta} - \operatorname{ctg}\vartheta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right), \tag{51.16}$$

$$L_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}. \tag{51.17}$$

[*Conseil.* Il faut utiliser les formules (51.12)-(51.14).]

3. Démontrer que

$$(L_x - iL_y)(L_x + iL_y)\psi = -\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\vartheta^2} + \operatorname{ctg}\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta} + \operatorname{ctg}^2\vartheta\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} - i\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\right).$$

4. Montrer que chacun des opérateurs de l'exercice 2 commute avec $\hat{L}^2$. Est-ce évident sans calculs?

§ 52. Propriétés du moment cinétique

Le moment cinétique en mécanique quantique possède certaines propriétés particulières dont l'étude nous occupera dans la suite. Il apparaît tout d'abord que les trois projections L_x, L_y, L_z ne peuvent avoir des valeurs simultanément déterminées : si l'une d'elles est déterminée, les deux autres restent indéterminées. Cela découle, comme on va le voir, du fait que les opérateurs $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$ ne commutent pas. A des fins de vérification calculons, par exemple, les produits $\hat{L}_x\hat{L}_y$ et $\hat{L}_y\hat{L}_x$ et cherchons l'opérateur $\hat{L}_x\hat{L}_y - \hat{L}_y\hat{L}_x$.

Au cours des calculs il faut se rappeler qu'on a affaire à des opérateurs et par suite se conformer aux règles de commutation des coordonnées et des impulsions (§ 19). Calculons :

$$\hat{L}_x\hat{L}_y = (yp_z - zp_y)(zp_x - xp_z) = yp_zzp_x - yp_zxp_z - zp_yzp_x + zp_yxp_z,$$

$$\hat{L}_y\hat{L}_x = (zp_x - xp_z)(yp_z - zp_y) = zp_xyp_z - zp_xzp_y - xp_zyp_z + xp_zzp_y,$$

$$\hat{L}_x\hat{L}_y - \hat{L}_y\hat{L}_x = y(p_zzp_x - zp_xp_z) + x(zp_yp_z - p_zzp_y).$$

Puis utilisant la règle de commutation

$$p_zz - zp_z = \frac{\hbar}{i}$$

on obtient après simplifications

$$\hat{L}_x\hat{L}_y - \hat{L}_y\hat{L}_z = \frac{h}{2\pi i}(yp_x - xp_y) = -\frac{\hbar}{i}\hat{L}_z. \tag{52.1}$$

De façon analogue on trouve les deux autres relations :

$$\hat{L}_y\hat{L}_z - \hat{L}_z\hat{L}_y = -\frac{\hbar}{i}\hat{L}_x, \tag{52.2}$$

$$\hat{L}_z\hat{L}_x - \hat{L}_x\hat{L}_z = -\frac{\hbar}{i}\hat{L}_y. \tag{52.3}$$

Ainsi donc, la non-commutativité des opérateurs $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$ est démontrée et par suite (§ 19) on a montré que L_x, L_y et L_z ne peuvent être définies simultanément.

Or chacun de ces opérateurs commute avec l'opérateur $\hat{L}^2$. Cela se démontre ainsi. Multiplions (52.1) à droite par $\hat{L}_y$:

$$\hat{L}_x\hat{L}_y^2=-\frac{\hbar}{i}\hat{L}_z\hat{L}_y+\hat{L}_y\hat{L}_x\hat{L}_y. \tag{52.4}$$

Le second terme à droite se transforme de nouveau à l'aide de (52.1) :

$$\hat{L}_y\hat{L}_x\hat{L}_y=-\frac{\hbar}{i}\hat{L}_y\hat{L}_z+\hat{L}_y^2\hat{L}_x,$$

de sorte que

$$\hat{L}_x\hat{L}_y^2-\hat{L}_y^2\hat{L}_x=-\frac{\hbar}{i}(\hat{L}_z\hat{L}_y+\hat{L}_y\hat{L}_z). \tag{52.5}$$

Multiplions maintenant (52.3) à droite par $\hat{L}_z$ et en appliquant de nouveau la même formule (52.3) on obtient de façon analogue

$$\hat{L}_x\hat{L}_z^2=\frac{\hbar}{i}\hat{L}_y\hat{L}_z+\hat{L}_z\hat{L}_x\hat{L}_z=\frac{\hbar}{i}(\hat{L}_y\hat{L}_z+\hat{L}_z\hat{L}_y)+\hat{L}_z^2\hat{L}_x,$$

d'où

$$\hat{L}_x\hat{L}_z^2-\hat{L}_z^2\hat{L}_x=\frac{\hbar}{i}(\hat{L}_z\hat{L}_y+\hat{L}_y\hat{L}_z). \tag{52.6}$$

Sommant (52.5) et (52.6) on trouve

$$\hat{L}_x(\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2)-(\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2)\hat{L}_x=0$$

ou de même

$$\hat{L}_x(\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2)-(\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2)\hat{L}_x=0,$$

d'où enfin

$$\hat{L}_x\hat{L}^2-\hat{L}^2\hat{L}_x=0. \tag{52.7}$$

Par suite de la symétrie on a également les relations

$$\hat{L}_y\hat{L}^2-\hat{L}^2\hat{L}_y=0, \tag{52.8}$$

$$\hat{L}_z\hat{L}^2-\hat{L}^2\hat{L}_z=0. \tag{52.9}$$

Ainsi donc, l'opérateur du carré du moment cinétique possède des fonctions propres communes avec les opérateurs de chacune de ses projections. Cela signifie que le moment cinétique et l'une de ses projections peuvent être définis simultanément de façon précise.

Démontrons maintenant que les lois de conservation s'appliquent aux opérateurs $\hat{L}^2$, $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$ dans un champ central symétrique [$U=U(r)$]. Dans ce dessein il est plus commode de passer aux coordonnées polaires. L'opérateur énergie en coordonnées polaires prend la forme

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+\hat{U}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)-\frac{1}{r^2}\hat{\Lambda}\right]+U(r)=$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{r^2}\hat{\Lambda}\right)+U(r). \tag{52.10}$$

Par analogie avec l'opérateur usuel de l'impulsion linéaire $\hat{p}_q=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q}$ il est rationnel d'introduire l'opérateur du moment radial $\hat{p}_r$ en le définissant de la façon suivante :

$$\hat{p}_r\psi=\frac{\hbar}{i}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\psi)=\frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial\psi}{\partial r}+\frac{1}{r}\psi\right).$$

Alors

$$\hat{p}_r^2\psi=-\hbar^2\left(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\right)\left(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\right)\psi-\hbar^2\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}\right). \tag{52.11}$$

Si de plus on tient compte de ce que $\hbar^2\Delta=\hat{L}^2$, l'expression (52.10) peut être récrite sous la forme

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\left(\hat{p}_r^2+\frac{1}{r^2}\hat{L}^2\right)+\hat{U}(r), \tag{52.12}$$

c'est-à-dire sous la forme dans laquelle peut être écrite la fonction de Hamilton pour un mouvement dans un champ de forces central. Démontrons que l'opérateur de toute composante du moment cinétique, par exemple $\hat{L}_z$, commute avec $\hat{H}$. Appliquant les opérateurs à toute fonction $\psi(r, \vartheta, \varphi)$ on a

$$\hat{H}\hat{L}_z\psi=\left[\frac{1}{2m}\left(\hat{p}_r^2+\frac{1}{r^2}\hat{L}^2\right)+\hat{U}(r)\right]\hat{L}_z\psi.$$

Mais comme l'opérateur $\hat{L}_z$ est $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}$, il n'agit que sur les fonctions φ, alors que $\hat{p}_r^2$ et $\hat{U}(r)$ n'agissent que sur les fonctions r. On a donc évidemment

$$\hat{p}_r^2\hat{L}_z\psi=\hat{L}_z\hat{p}_r^2\psi, \quad \hat{U}(r)\hat{L}_z\psi=\hat{L}_z\hat{U}(r)\psi.$$

De plus en vertu de (52.9) $\hat{L}_z$ commute avec $\hat{L}^2$. Donc

$$\hat{H}\hat{L}_z=\hat{L}_z\hat{H}.$$

Considérant que les opérateurs $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ n'agissent également que sur les fonctions angulaires et commutent avec $\hat{L}^2$ on voit que tous ces opérateurs commutent avec l'opérateur énergie. Mais cela signifie en vertu du § 28 que la valeur numérique du moment cinétique aussi bien que l'une quelconque de ses projections se conserve dans le temps.

Or on a vu plus haut que seule l'une des projections L peut être définie (par exemple L_z) alors que les deux autres restent indéfinies. Mais comme d'autre part $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$ commutent avec $\hat{H}$ on peut affirmer (voir § 19) que tous les trois opérateurs $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$ et $\hat{H}$ possèdent des fonctions propres communes et, par suite, la valeur numérique du moment cinétique, l'une de ses projections et l'énergie peuvent avoir simultanément des valeurs déterminées.

§ 53. Fonctions propres et valeurs propres de l'opérateur du carré du moment cinétique

Cherchons les fonctions propres et les valeurs propres de l'opérateur $\hat{L}^2$. L'opérateur $\hat{L}^2$, comme on l'a vu au § 51, est

$$\hat{L}^2=\hbar^2\Lambda. \tag{53.1}$$

Par suite le problème se ramène à la recherche des fonctions propres de l'opérateur de Legendre Λ, c'est-à-dire à la recherche des solutions de l'équation différentielle

$$\Lambda Y=\lambda Y. \tag{53.2}$$

Sous forme développée l'équation (53.2) devient [voir formule (51.10)] :

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial Y}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}+\lambda Y=0. \tag{53.3}$$

Mais c'est l'équation bien connue de physique mathématique des fonctions sphériques*). On appelle en général fonction sphérique les polynômes homogènes vérifiant l'équation de Laplace $\Delta u=0$ ou en coordonnées cartésiennes

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}=0. \tag{53.4}$$

Passons dans cette équation des coordonnées cartésiennes aux coordonnées sphériques. On obtient

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial u}{\partial r}\right)+\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial u}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 u}{\partial\varphi^2}=0. \tag{53.5}$$

En passant des coordonnées cartésiennes aux coordonnées sphériques dans un polynôme homogène de degré l satisfaisant à cette équation, c'est-à-dire si l'on remplace dans ce polynôme x, y, z respectivement par $r\cos\varphi\sin\vartheta$, $r\sin\varphi\sin\vartheta$, $r\cos\vartheta$ le polynôme prend la forme

$$u=r^l Y(\vartheta,\varphi), \tag{53.6}$$

où $Y(\vartheta,\varphi)$ est un polynôme où figurent $\cos\varphi$, $\sin\varphi$, $\sin\vartheta$ et $\cos\vartheta$. Portons (53.6) dans (53.5). On a tout d'abord

$$r^2\frac{\partial u}{\partial r}=lr^{l+1}Y(\vartheta,\varphi),$$

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial u}{\partial r}\right)=l(l+1)r^l Y(\vartheta,\varphi).$$

*) Voir V. Smirnov, *Cours de mathématiques supérieures*, t. III, 2e partie, ch. VI, Editions Mir, Moscou, 1972 (traduit du russe). Une théorie des fonctions sphériques adaptée à la mécanique quantique se trouve dans V. Fok, *Eléments de mécanique quantique* (en russe).

L'équation (53.5) après simplification par r^l prend alors la forme

$$l(l+1)Y+\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial Y}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}=0.$$

Rapprochant avec (53.3) on voit que

$$\lambda=l(l+1).$$

Donc

$$\Lambda u=l(l+1)u,$$

et, par suite, selon (53.1) les valeurs propres du carré du moment cinétique sont les nombres

$$L^2=l(l+1)\hbar^2 \quad (l \text{ est un entier}).$$

Il s'ensuit que le moment cinétique est une grandeur qui peut prendre les valeurs

$$L=\sqrt{l(l+1)}\hbar, \tag{53.7}$$

où l'entier l est le nombre quantique du moment cinétique. Mais puisqu'on obtient directement les valeurs propres de L^2, on ne peut encore rien affirmer quant au vecteur L.

Les fonctions propres de l'opérateur de Legendre sont les fonctions $Y(\vartheta, \varphi)$. Dans la théorie des fonctions sphériques *) on fournit des formules générales qui permettent de calculer les polynômes homogènes de n'importe quel degré qui constituent des solutions de l'équation de Laplace (53.5). On n'aura évidemment besoin que d'un nombre limité de ces polynômes et, par conséquent, on ne s'astreindra pas à déduire les formules générales en recherchant directement quelques solutions qui seront utilisées par la suite. Pour cela on reviendra à l'équation de Laplace (53.4) en coordonnées cartésiennes et on passera des variables x, y, z aux nouvelles variables suivantes :

$$\xi=x+iy, \quad \eta=x-iy, \quad z.$$

Il vient

$$\frac{\partial u}{\partial x}=\frac{\partial u}{\partial\xi}\frac{\partial\xi}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial\eta}\frac{\partial\eta}{\partial x}=\frac{\partial u}{\partial\xi}+\frac{\partial u}{\partial\eta},$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}=\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\frac{\partial u}{\partial\xi}+\frac{\partial u}{\partial\eta}\right)\frac{\partial\xi}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\frac{\partial u}{\partial\xi}+\frac{\partial u}{\partial\eta}\right)\frac{\partial\eta}{\partial x}=\frac{\partial^2 u}{\partial\xi^2}+2\frac{\partial^2 u}{\partial\xi\,\partial\eta}+\frac{\partial^2 u}{\partial\eta^2};$$

de façon analogue on trouve

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}=-\frac{\partial^2 u}{\partial\xi^2}+2\frac{\partial^2 u}{\partial\xi\,\partial\eta}-\frac{\partial^2 u}{\partial\eta^2}.$$

*) Voir, par exemple, V. Smirnov, *Cours de mathématiques supérieures*, t. III, 2e partie, ch. VI, Éditions Mir, Moscou, 1972 (traduit du russe).

L'équation (53.4) prend maintenant la forme

$$4\frac{\partial^2 u}{\partial \xi\, \partial \eta}+\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}=0. \tag{53.8}$$

Cherchons la solution de cette équation sous forme de polynômes homogènes de différents degrés aux variables ξ, η, z. Le polynôme homogène de degré zéro est évidemment une constante $u_0=\text{const}$ qui de toute façon satisfait à l'équation (52.8). Le polynôme homogène du premier degré est

$$u_1=a\xi+b\eta+cz. \tag{53.9}$$

Portons-le dans (53.8). Comme

$$\frac{\partial^2 u_1}{\partial \xi\, \partial \eta}=0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 u_1}{\partial z^2}=0,$$

le polynôme (53.9) vérifie évidemment l'équation (53.8), quels que soient les coefficients constants a, b, c. En d'autres termes on a *trois* solutions linéairement indépendantes du premier degré ξ, η, z.

Le polynôme homogène du second degré est

$$u_2=a\xi^2+b\eta^2+cz^2+d\xi\eta+e\xi z+f\eta z. \tag{53.10}$$

En le portant dans (53.8) on obtient une relation entre les coefficients, à savoir :

$$2d+c=0,$$

de sorte que $d=-\frac{1}{2}c$ et

$$u_2=a\xi^2+b\eta^2+c\left(z^2-\frac{1}{2}\xi\eta\right)+e\xi z+f\eta z.$$

Cette solution est une combinaison linéaire des polynômes suivants linéairement indépendants du second degré :

$$\xi^2, \quad \eta^2, \quad z^2-\frac{1}{2}\xi\eta, \quad \xi z, \quad \eta z. \tag{53.11}$$

On a ainsi un polynôme de degré zéro, trois, du premier degré et cinq, du second. Dans l'exercice donné à la fin de ce paragraphe on propose au lecteur de se convaincre qu'il existe sept polynômes homogènes du troisième degré vérifiant l'équation (53.8) et dans la théorie générale des fonctions sphériques on démontre qu'il existe, en général, $2l+1$ polynômes homogènes linéairement indépendants de degré l vérifiant l'équation (53.8). D'ailleurs on n'aura pas besoin de polynômes de degré supérieur au troisième.

Exercice. Démontrer que l'équation (53.8) est vérifiée pour les sept polynômes homogènes linéairement indépendants du troisième degré :

$$\xi^3, \quad \eta^3, \quad \xi^2 z, \quad \eta^2 z, \quad z^2\xi-\frac{1}{4}\xi^2\eta, \quad z^2\eta-\frac{1}{4}\eta^2\xi, \quad z^3-\frac{3}{2}\xi\eta z.$$

§ 54. Fonctions propres et valeurs propres de l'opérateur de la projection du moment cinétique

Abordons maintenant l'opérateur $\hat{L}_z=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}$. Pour trouver ses fonctions propres il faut chercher la solution de l'équation satisfaisant aux conditions standardisées

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}=\lambda\psi. \tag{54.1}$$

La solution cherchée au facteur de phase arbitraire $e^{i\delta}$ près est

$$\psi=e^{\frac{i}{\hbar}\lambda\varphi}. \tag{54.2}$$

Cette solution sur tout le domaine de variation de φ (c'est-à-dire de 0 à 2π) vérifie évidemment la condition restrictive. Mais comme φ est une variable cyclique, il est nécessaire de trouver la condition d'univocité de la solution. Elle sera univoque si

$$e^{\frac{i}{\hbar}\lambda\varphi}=e^{\frac{i}{\hbar}(\varphi+2\pi)\lambda}$$

ou

$$1=e^{\frac{i}{\hbar}\lambda 2\pi}.$$

Mais cela ne se réalisera que dans le cas où

$$\frac{\lambda}{\hbar}=\pm m,$$

m étant un entier (y compris zéro). Donc

$$\lambda=\pm m\hbar \quad (m=0, 1, 2, \ldots). \tag{54.3}$$

Il s'en dégage qu'en mesurant la composante z du moment cinétique on doit obtenir des nombres constituant des multiples entiers de $\hbar$. Pour des raisons qui seront éclaircies dans la suite l'entier m est appelé nombre quantique magnétique.

§ 55. Description des différents états dans un champ de forces central

Au § 53 on a trouvé une série de polynômes homogènes vérifiant l'équation de Laplace aux variables ξ, η, z, c'est-à-dire l'équation

$$4\frac{\partial^2 u}{\partial\xi\,\partial\eta}+\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}=0. \tag{53.8}$$

Pour obtenir l'expression des fonctions propres de l'opérateur $\hat{L}^2$ sous une forme commode pour le but poursuivi il ne reste qu'à passer dans

ces polynômes aux coordonnées polaires. Le polynôme homogène de degré l en coordonnées polaires prend la forme

$$u=r^lY(\vartheta, \varphi). \tag{53.6}$$

Cette solution de l'équation $\Delta u=0$ est dite fonction sphérique volumique. Pour $r=1$ on obtient la fonction sphérique surfacique $Y(\vartheta, \varphi)$.

Notons avant tout que puisque les valeurs numériques du moment cinétique sont égales à $\sqrt{l(l+1)}\hbar$, aux différents l correspondent également des états aux différents moments cinétiques. On a pris l'habitude en physique atomique de désigner ces états par des lettres s, p, d, f, ... en se conformant au schéma suivant*)

$l=$	0,	1,	2,	3,	...
état	s,	p,	d,	f,	...

Examinons chacun de ces états séparément.

Etat s, dans ce cas $l=0$. Le polynôme u_0 est une constante

$$u_0=\text{const}.$$

Le moment cinétique est évidemment égal à zéro.

Etat p, $l=1$; les polynômes sont : ξ, η, z. Passons aux coordonnées polaires en utilisant les formules (51.2) :

$$\xi=x+iy=\sin\vartheta(\cos\varphi+i\sin\varphi)=\sin\vartheta e^{i\varphi},$$
$$\eta=x-iy=\sin\vartheta(\cos\varphi-i\sin\varphi)=\sin\vartheta e^{-i\varphi},$$
$$z=\cos\vartheta.$$

Il est facile de se convaincre maintenant que les fonctions propres trouvées du carré du moment cinétique sont en même temps des fonctions propres de la composante z du moment cinétique. En effet, appliquant aux trois fonctions trouvées l'opérateur $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}$ on obtient

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}(\sin\vartheta e^{i\varphi})=\hbar(\sin\vartheta e^{i\varphi}),$$
$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}(\sin\vartheta e^{-i\varphi})=-\hbar(\sin\vartheta e^{-i\varphi}),$$
$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}(\cos\vartheta)=0.$$

Ainsi dans l'état p la projection du moment cinétique sur l'axe z peut prendre trois valeurs :

$$+\hbar, \quad 0, \quad -\hbar,$$

quant à la valeur numérique du moment cinétique elle est égale à $\sqrt{2}\hbar$.

*) Ces symboles ont une origine historique. Ils sont liés à la découverte, avant l'apparition de la mécanique quantique, de l'existence de plusieurs types de termes régissant la formation des séries spectrales des métaux alcalins (voir t. I, § 161).

Etat d, $l=2$; les polynômes (voir § 53) sont :

$$\xi^2=(x+iy)^2=\sin^2\vartheta(\cos\varphi+i\sin\varphi)^2=(\cos 2\varphi+i\sin 2\varphi)\sin^2\vartheta=e^{i2\varphi}\sin^2\vartheta,$$

$$\eta^2=(x-iy)^2\sin^2\vartheta(\cos\varphi-i\sin\varphi)^2=\sin^2\vartheta(\cos 2\varphi-i\sin 2\varphi)=e^{-i2\varphi}\sin^2\vartheta,$$

$$z^2-\frac{1}{2}\xi\eta=z^2-\frac{1}{2}(x+iy)(x-iy)=z^2-\frac{1}{2}(x^2+y^2)=\cos^2\vartheta-\frac{1}{2}\sin^2\vartheta=$$

$$=\frac{1}{2}(2\cos^2\vartheta-\sin^2\vartheta)=\frac{1}{2}(3\cos^2\vartheta-1),$$

$$\xi z=(x+iy)z=e^{i\varphi}\sin\vartheta\cos\vartheta,$$

$$\eta z=(x-iy)z=e^{-i\varphi}\sin\vartheta\cos\vartheta.$$

La valeur numérique L dans l'état p est égale à $\sqrt{6}\hbar$. Les valeurs possibles de la projection L_z seront trouvées comme dans le cas précédent; elles sont :

$$+2\hbar, \quad +\hbar, \quad 0, \quad -\hbar, \quad -2\hbar;$$

en tout cinq valeurs possibles.

Etat f, $l=3$. Tous les calculs doivent être effectués par le lecteur lui-même (voir ex. du § 53). Il en résulte les polynômes

$$\xi^3=e^{i3\varphi}\sin^3\vartheta,$$

$$\eta^3=e^{-i3\varphi}\sin^3\vartheta,$$

$$\xi^2 z=e^{i2\varphi}\sin^2\vartheta\cos\vartheta,$$

$$\eta^2 z=e^{-i2\varphi}\sin^2\vartheta\cos\vartheta,$$

$$z^2\xi-\frac{1}{4}\xi^2\eta=\frac{1}{4}e^{i\varphi}\sin\vartheta(5\cos^2\vartheta-1),$$

$$z^2\eta-\frac{1}{4}\eta^2\xi=\frac{1}{4}e^{-i\varphi}\sin\vartheta(5\cos^2\vartheta-1),$$

$$z^3-\frac{3}{2}\xi\eta z=\cos^3\vartheta-\frac{3}{2}\sin^2\vartheta\cos\vartheta=\frac{1}{2}(5\cos^3\vartheta-3\cos\vartheta).$$

Le moment cinétique est numériquement égal à $\sqrt{12}\hbar$ et il y a sept valeurs possibles de la projection L_z, à savoir

$$0, \quad \pm\hbar, \quad \pm 2\hbar, \quad \pm 3\hbar.$$

Les résultats obtenus sont confrontés au tableau I où la fonction ψ est normée. Pour cette normalisation il faut se référer aux cours de théorie des fonctions sphériques.

Exercice. Le système de particules évoluant constamment à la même distance d'un centre immobile est appelé rotateur. L'exemple en est fourni par la molécule diatomique en rotation dont les atomes se trouvant à la distance r sont liés rigidement entre eux : si on remplace les deux atomes par une particule dont la masse est égale à la masse réduite des deux atomes et qui gravite constamment à la distance r du centre d'inertie immobile,

Tableau I

Etat	l	m	Fonction ψ	L	L_z	L_x L_y
s	0	0	0	0	0	0 0
		1	$\sqrt{3/8\pi}\sin\vartheta e^{i\varphi}$	$\sqrt{2}\hbar$	$\hbar$	indéterminés
p	1	0	$\sqrt{3/4\pi}\cos\vartheta$	$\sqrt{2}\hbar$	0	indéterminés
		−1	$\sqrt{3/8\pi}\sin\vartheta e^{-i\varphi}$	$\sqrt{2}\hbar$	$-\hbar$	indéterminés
		2	$\sqrt{15/32\pi}\sin^2\vartheta e^{i2\varphi}$	$\sqrt{6}\hbar$	$2\hbar$	indéterminés
		1	$\sqrt{15/8\pi}\sin\vartheta\cos\vartheta e^{i\varphi}$	$\sqrt{6}\hbar$	$\hbar$	indéterminés
d	2	0	$\sqrt{5/16\pi}(3\cos^2\vartheta-1)$	$\sqrt{6}\hbar$	0	indéterminés
		−1	$\sqrt{15/8\pi}\sin\vartheta\cos\vartheta e^{-i\varphi}$	$\sqrt{6}\hbar$	$-\hbar$	indéterminés
		−2	$\sqrt{15/32\pi}\sin^2\vartheta e^{-i2\varphi}$	$\sqrt{6}\hbar$	$-2\hbar$	indéterminés
		3	$\sqrt{35/64\pi}\sin^3\vartheta e^{i3\varphi}$	$\sqrt{12}\hbar$	$3\hbar$	indéterminés
		2	$\sqrt{105/32\pi}\sin^2\vartheta\cos\vartheta e^{i2\varphi}$	$\sqrt{12}\hbar$	$2\hbar$	indéterminés
		1	$\sqrt{21/64\pi}\sin\vartheta(5\cos^2\vartheta-1)e^{i\varphi}$	$\sqrt{12}\hbar$	$\hbar$	indéterminés
f	3	0	$\sqrt{7/16\pi}(5\cos^3\vartheta-3\cos\vartheta)$	$\sqrt{12}\hbar$	0	indéterminés
		−1	$\sqrt{21/64\pi}\sin\vartheta(5\cos^2\vartheta-1)e^{-i\varphi}$	$\sqrt{12}\hbar$	$-\hbar$	indéterminés
		−2	$\sqrt{105/32\pi}\sin^2\vartheta\cos\vartheta e^{-i2\varphi}$	$\sqrt{12}\hbar$	$-2\hbar$	indéterminés
		−3	$\sqrt{35/64\pi}\sin^3\vartheta e^{-i3\varphi}$	$\sqrt{12}\hbar$	$-3\hbar$	indéterminés

on obtiendra le modèle du rotateur rigide. Démontrer que l'équation de Schrödinger (l'équation aux valeurs propres de l'énergie) pour le rotateur peut être ramenée à la forme

$$-\left\{\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\vartheta^2}\right\}=\frac{2I}{\hbar^2}E\psi,$$

où $I=mr^2$ est le moment d'inertie du rotateur. Utilisant cette équation démontrer que les valeurs propres de l'énergie du rotateur s'expriment par la formule

$$E_l=l(l+1)\frac{\hbar^2}{2I}, \quad l=0, 1, 2, \ldots$$

§ 56. Quantification spatiale

Jusque-là on s'est essentiellement préoccupé dans ce chapitre de calculs. Abordons maintenant le problème de la signification physique des résultats obtenus. Ces résultats sont groupés au tableau donné au paragraphe précédent. On voit que le moment cinétique L a des valeurs déterminées caractérisées par le nombre quantique $l=0, 1, 2, 3, \ldots$ et égales

à $\sqrt{l(l+1)}\hbar$; pour chaque l il y a en outre $2l+1$ valeurs de la projection du moment cinétique sur l'axe z, qui sont des multiples entiers de $\hbar$. Les deux autres projections L_x et L_y restent indéterminées. Les nombres entiers (en unités $\hbar$) donnant la projection du moment cinétique peuvent s'interpréter comme une *quantification de l'orientation du vecteur* **L**, analogue à celle déjà rencontrée dans la théorie semi-classique de Bohr (t. I, § 107). Il y a, toutefois, une différence essentielle consistant dans ce que dans la théorie de Bohr les trois projections du vecteur **L** sont rigoureusement déterminées (comme en mécanique classique) et on peut parler de l'orientation de ce vecteur dans l'espace. En mécanique quantique, par contre, n'est déterminée qu'une seule projection L_z et on ne peut parler que de l'orientation de **L** *par rapport à l'axe z*, alors que l'orientation spatiale reste indéterminée. Sous cette réserve on peut utiliser les figures parlantes 19 et 20 représentant la quantification spatiale dans les états p et d.

En réalité le terme de « quantification spatiale » n'a en mécanique quantique qu'une signification assez conventionnelle, ce qui se dégage précisément de l'indétermination des projections L_x et L_y. Pour approfondir l'essence physique de ce phénomène examinons un état déterminé quelconque, par exemple l'état $p(l=1)$. L'opérateur $\hat{L}^2$ possède dans cet état trois fonctions propres :

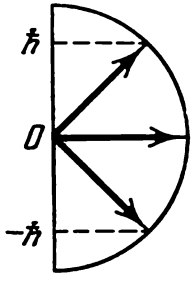


Fig. 19. Quantification spatiale : état p

$$\psi_+ = \sin\vartheta e^{i\varphi}, \quad \psi_0 = \cos\vartheta, \quad \psi_- = \sin\vartheta e^{-i\varphi},$$

mais à toutes ces trois fonctions propres correspond une seule valeur propre L^2 égale à $2\hbar$. C'est pourquoi dans l'état p on est en présence d'une triple dégénérescence.

A cause de cette dégénérescence l'état doit se décrire par une combinaison linéaire de trois fonctions ψ_+, ψ_-, ψ_0 :

$$\psi = c_1\psi_+ + c_2\psi_0 + c_3\psi_-.$$

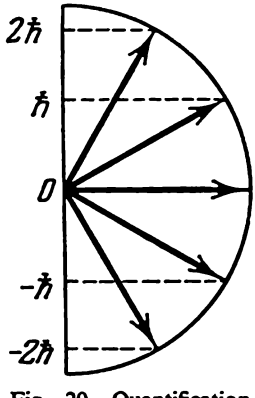


Fig. 20. Quantification spatiale : état d

Par suite de l'isotropie totale de l'espace aucune direction n'y est favorisée et ne possède d'avantage par rapport à une autre tant qu'elle n'est point isolée physiquement. Donc si on veut connaître la projection du moment cinétique sur l'axe z, il nous faut isoler cette direction d'une façon ou d'une autre, par exemple en créant parallèlement à elle un champ magnétique, et procéder à la mesure de la projection. Après cette mesure il peut arriver que la projection L_z soit égale, par exemple, à $+\hbar$. Ainsi donc, l'état après mesure sera décrit par la fonction ψ_+; maintenant on a déjà

$\psi = \psi_+$, c'est-à-dire $|c_1|^2 = 1$, $|c_2|^2 = |c_3|^2 = 0$;

la projection L_z prendra une valeur déterminée, mais on ne pourra rien dire des projections L_x et L_y (cela correspond justement au fait que ψ_+ n'est pas une fonction propre des opérateurs $\hat{L}_x$ et $\hat{L}_y$). Si on veut maintenant connaître la projection sur une autre direction, on doit créer un champ parallèle précisément à cette direction. Par suite, l'état antérieur à la mesure sera perturbé et il se créera un nouvel état dans lequel ne sera déterminée de même qu'une seule projection.

Il paraît à première vue incompréhensible en quoi l'axe z est avantagé par rapport aux deux autres axes. En fait, cet avantage est apparent; aucun des axes n'est favorisé par rapport aux autres. Le rôle particulier de l'axe z dans les calculs et les raisonnements fournis s'explique uniquement par le choix des variables $\xi=x+iy$, $\eta=x-iy$, z qui entraînent pour l'équation $\Delta u=0$ la forme

$$4\frac{\partial^2 u}{\partial\xi\,\partial\eta}+\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}=0. \tag{53.8}$$

Si on avait choisi les variables différemment, par exemple, ainsi : x, $\eta'=y+iz$, $\xi'=y-iz$, l'équation de Laplace prendrait alors la forme

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+4\frac{\partial^2 u}{\partial\eta'\,\partial\xi'}=0, \tag{56.1}$$

et les fonctions propres de l'état p seraient

$$x=\sin\vartheta\cos\varphi,\quad \eta'=\sin\vartheta\sin\varphi+i\cos\vartheta,$$
$$\xi'=\sin\vartheta\sin\varphi-i\cos\vartheta. \tag{56.2}$$

Ces fonctions propres de l'opérateur $\hat{L}^2$ seraient en même temps des fonctions propres de l'opérateur $\hat{L}_x$ (mais non pas de $\hat{L}_y$ et $\hat{L}_z$) et les valeurs déterminées 0, $\pm\hbar$ seraient celles de la projection $\hat{L}_x$ (voir ex. 1 à la fin du paragraphe), quant aux deux autres, elles seraient indéterminées. Enfin, dans le cas des variables $\eta''=x+iz$, y, $\xi''=x-iz$, c'est la projection L_y qui sera déterminée. On recommande instamment au lecteur d'effectuer les exercices de ce paragraphe et de se convaincre par soi-même de la justesse des dernières assertions.

Exercices. 1. Utilisant les expressions des opérateurs $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$ en coordonnées sphériques [formules (51.15) à (51.17)] montrer que les fonctions propres de l'opérateur $\hat{L}^2$ (56.2) sont en même temps des fonctions propres de $\hat{L}_x$ aux valeurs propres 0, $+\hbar$, mais ne le sont pas des opérateurs $\hat{L}_y$ et $\hat{L}_z$.

2. Prenant en qualité de variables $\eta''=x+iz$, y, $\xi''=x-iz$, montrer qu'avec un tel choix les opérateurs $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_y$ ont dans l'état p des fonctions propres communes.

3. Trouver les fonctions propres de l'opérateur $\hat{L}^2$ dans l'état d au cas du choix des variables des exercices 1 et 2 ainsi que les valeurs propres de l'opérateur $\hat{L}^2$ (et respectivement de $\hat{L}_y$) pour cet état.

§ 57. Représentation graphique

Pour préciser les particularités du mouvement central en mécanique quantique il est utile de se servir des représentations graphiques qu'on donnera dans ce paragraphe. Soit une particule microscopique gravitant

sous l'action d'une force centrale autour d'un centre immobile tout en restant à la même distance de ce centre (rotateur). Souvenons-nous tout d'abord que la particule macroscopique obéissant à la mécanique *classique* tout en tournant reste toujours *dans un même plan*, autrement dit tourne sur une orbite circulaire et son vecteur moment cinétique conserve dans l'espace sa position normale au plan de l'orbite.

En mécanique quantique, comme on le sait, l'orientation spatiale du vecteur moment cinétique est dans une certaine mesure indéterminée. C'est pourquoi il existe toujours une probabilité différente de zéro de rencontrer la particule aux points ne se trouvant pas dans le même plan et dans l'état *s*, comme on le verra, à une certaine distance du centre il y a même une probabilité *identique* de trouver la particule en tout endroit de la surface de la *sphère*.

Par suite, les graphiques utilisés représentent la probabilité de retrouver la particule sur la sphère et non dans le plan. Comme le rayon de la sphère reste constant, on peut le poser égal à l'unité. La probabilité à laquelle on s'intéresse est égale à

$$w\,d\sigma=\psi^*\psi\,d\sigma=\psi^*\psi\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi, \tag{57.1}$$

où $d\sigma$ est l'élément de surface de la sphère de rayon unité. Les expressions explicites de la fonction ψ pour différents l et m sont données au tableau I. On peut les écrire sous la forme

$$\psi=\Phi_m\Theta_{l,m}=N_\varphi e^{\pm im\varphi}\Theta_{l,m},$$

où N_φ est le facteur de normalisation de la fonction Φ_m et $\Theta_{l,m}$ la partie de la fonction propre dépendant uniquement de l'angle ϑ (y compris le facteur de normalisation). Il est facile de voir que $|N_\varphi|=\sqrt{1/2\pi}$. En effet, la condition de normalisation de la fonction Φ_m est

$$1=\int_0^{2\pi}\Phi_m^*\Phi_m\,d\varphi=|N_\varphi|^2\int_0^{2\pi}d\varphi=2\pi|N_\varphi|^2,$$

d'où $|N_\varphi|=\sqrt{1/2\pi}$. Cela étant, on a

$$w\,d\sigma=\psi^*\psi\,d\sigma=\frac{1}{2\pi}[\Theta_{l,m}]^2\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi. \tag{57.2}$$

On voit que dans cette expression le facteur dépendant de φ a disparu. Cela indique qu'il existe une même probabilité (égale à $1/2\pi$) de retrouver la particule sur un même intervalle de longitude $d\varphi$ pour tout cercle de latitude. Par suite, il est logique d'intégrer (57.2) sur φ de 0 à 2π. La formule obtenue

$$\frac{1}{2\pi}[\Theta_{l,m}]^2\cdot 2\pi\sin\vartheta\,d\vartheta$$

donne alors la probabilité de trouver la particule en tout endroit de la sphère entre les cercles de latitude ϑ et $\vartheta+d\vartheta$. Comme enfin l'aire de la

zone sphérique entre ces deux cercles est égale à $2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta$, la probabilité cherchée rapportée à l'unité de surface de la sphère est

$$\frac{1}{2\pi}[\Theta_{l,m}]^2,$$

la fonction $[\Theta_{l,m}]^2$ caractérisant manifestement la distribution des particules sur la sphère en latitude. Pour obtenir cette fonction pour des valeurs différentes de l et de m il faut multiplier par 2π les produits $\psi^*\psi$ composés d'après le tableau I. On obtient ainsi le tableau II.

Dans la dernière colonne du tableau sont données les sommes des densités de probabilité $[\Theta_{l,m}]^2$ pour toutes les valeurs possibles de m avec un l donné. Comme on voit l'exigence

$$\sum_{m=-l}^{m=+l}[\Theta_{l,m}]^2 = \text{const}$$

Tableau II

l	m	$[\Theta_{l,m}]^2$	$\sum_{m=-l}^{m=+l}[\Theta_{l,m}]$
0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
1	± 1	$\frac{3}{4}\sin^2\vartheta$	$\frac{3}{2}$
	0	$\frac{3}{2}\cos^2\vartheta$	
2	± 2	$\frac{15}{16}\sin^4\vartheta$	$\frac{5}{2}$
	± 1	$\frac{15}{4}\sin^2\vartheta\cos^2\vartheta$	
	0	$\frac{5}{8}(3\cos^2\vartheta-1)^2$	
3	± 3	$\frac{35}{32}\sin^6\vartheta$	$\frac{7}{2}$
	± 2	$\frac{105}{16}\sin^4\vartheta\cos^2\vartheta$	
	± 1	$\frac{21}{32}\sin^2\vartheta(5\cos^2\vartheta-1)^2$	
	0	$\frac{7}{8}(5\cos^3\vartheta-3\cos^2\vartheta)$	

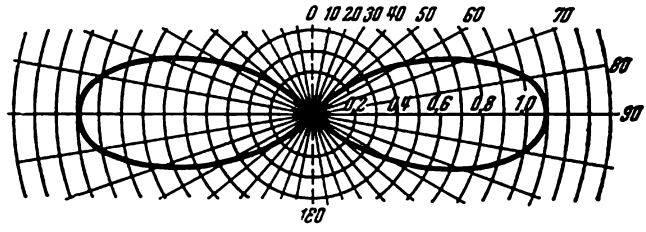


Fig. 21. Diagramme polaire de la distribution de la densité de probabilité $[\Theta_{l,m}]^2$ pour $l=3$ avec $m=\pm l$

est toujours remplie. Sur la figure 21 est représenté le diagramme polaire de la fonction $[\Theta_{3,3}]^2$. Cette fonction se rapporte par conséquent à l'état f ($l=3$), et notamment aux sept cas possibles de l'état f quand la composante z du moment cinétique est égale à $\pm 3\hbar(m=3)$. Les deux orbites planes de la théorie de Bohr doivent dans ce cas être orientées de façon que le vecteur moment cinétique soit parallèle (pour le signe +) ou antiparallèlle (pour le signe −) à l'axe z (ligne verticale 180° — 0°). Le diagramme polaire de la

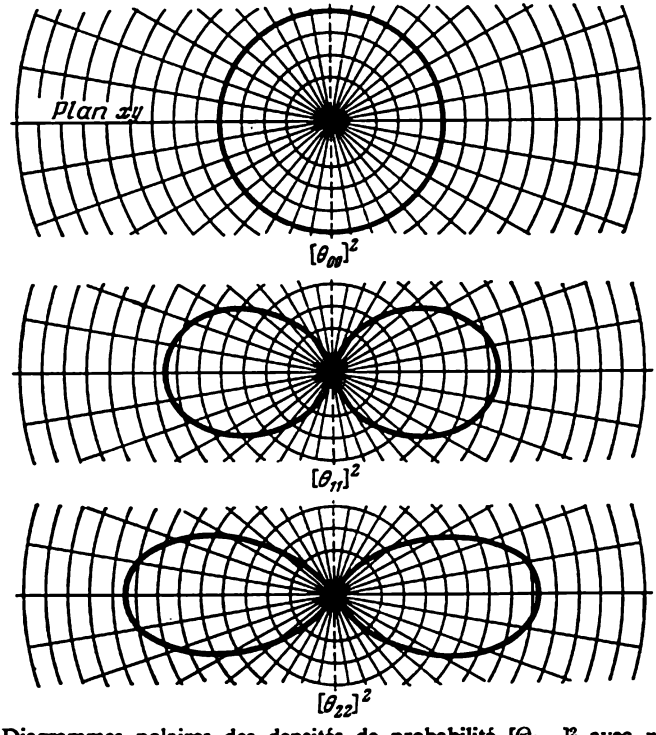


Fig. 22. Diagrammes polaires des densités de probabilité $[\Theta_{l,m}]^2$ avec $m=\pm l$ pour $l=0, 1, 2$

figure 21 est construit de façon que si on dirige le rayon vecteur du centre vers tout point de la courbe, la longueur du segment jusqu'à l'intersection avec la courbe donnera la densité de probabilité de trouver la particule sur la sphère en tout point du cercle de latitude correspondant à l'angle ϑ entre le rayon vecteur et l'axe vertical (axe z). On voit que pour $\vartheta = 90°$, correspondant à l'orientation des orbites de Bohr, la probabilité a en fait une valeur maximale, mais elle reste différente de zéro également pour les autres angles. Ainsi il ne peut ici s'agir d'aucune façon d'une orbite plane,

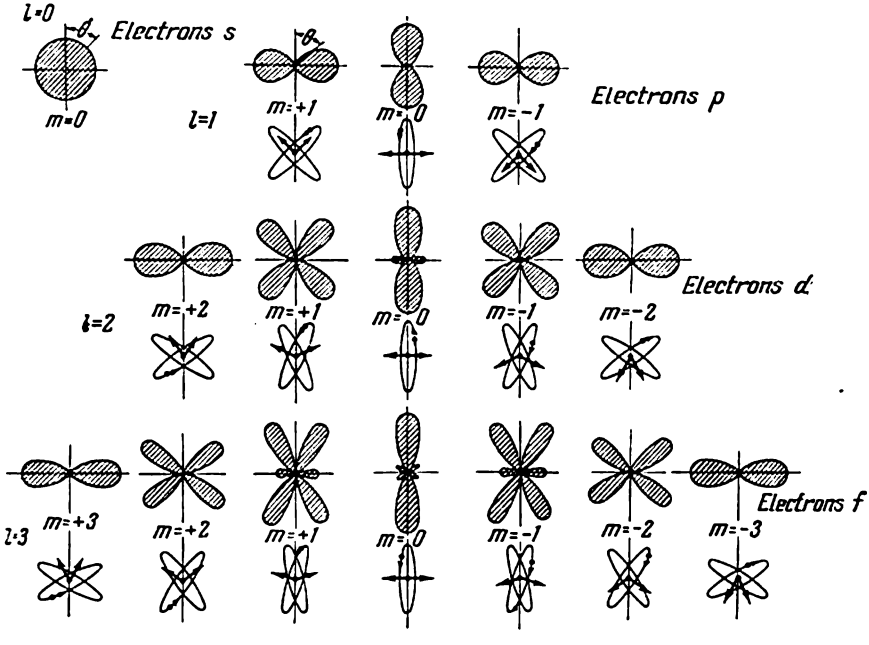


Fig 23. Diagrammes polaires des densités de probabilité et quantification spatiale

quoique on observe une concordance « floue » avec l'orientation des orbites de Bohr. On a donné sur la figure 22 une série de diagrammes polaires $[\Theta_{l,m}]^2$ pour des états analogues à celui examiné, c'est-à-dire quand $m = \pm l$. L'intérêt de ce dessin est qu'il montre l'amélioration progressive de la concordance avec la théorie de Bohr à mesure que l croît; pour $l = 0$ (état s) il n'y a aucune concordance, le diagramme est un cercle; avec l'accroissement de l le diagramme s'applatit de plus en plus et, par suite, la distribution des particules se concentre de plus en plus au voisinage du plan d'orientation de l'orbite de Bohr.

La figure 23 est l'illustration du même phénomène pour des cas plausibles de quantification spatiale dans les états s, p, d et f. Au-dessous de chaque diagramme est donnée l'orientation des orbites de Bohr pour

laquelle la projection du moment cinétique possède une valeur adéquate (par exemple, $\pm 2\hbar$ pour $l=2$, $m=2$, etc.). On y voit de même qu'à l'exception de l'état s, dans tous les autres cas il y a correspondance entre la distribution de probabilité et l'orientation des orbites : la probabilité maximale correspond toujours à l'orientation de l'orbite plane. Néanmoins dans tous les cas on observe l'« étalement » mentionné plus haut. Rappelons que pour obtenir une image spatiale il faut se représenter le solide de révolution obtenu par rotation des figures représentées autour de la direction verticale.

§ 58. Etat normal de l'atome hydrogénoïde

Abordons maintenant la solution du problème du mouvement de l'électron dans le champ du noyau chargé positivement de charge $+Ze$. La force liant l'électron au noyau à des distances de l'ordre des dimensions atomiques ($\sim 10^{-8}$ cm) est la force d'attraction de Coulomb. L'énergie potentielle qui lui correspond est

$$U=-\frac{Ze^2}{r}. \tag{58.1}$$

On doit donc résoudre l'équation aux fonctions propres et aux valeurs propres de l'opérateur énergie, c'est-à-dire trouver la solution de l'équation de Schrödinger. Puisque dans le cas considéré c'est un champ de forces central il est naturel d'utiliser les coordonnées sphériques. L'opérateur de Laplace prend dans ces coordonnées la forme

$$\Delta=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}.$$

Dans ce paragraphe on s'attachera à la solution du problème pour le cas d'un état énergétique inférieur, c'est-à-dire de l'état normal. Cet état se caractérise évidemment par des valeurs minimales des nombres quantiques l. Il lui correspond donc la valeur $l=0$, c'est-à-dire l'état s. Or cet état se caractérise, comme on le sait, par une symétrie sphérique complète de sorte que la fonction ψ ne dépendra que du rayon vecteur r et ne dépendra pas des angles ϑ et φ. Donc les termes de l'opérateur de Laplace où figurent les dérivées en ϑ et φ s'annulleront, et l'équation de Schrödinger prend la forme

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right)+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)\psi=0. \tag{58.2}$$

Introduisons les notations simplifiées :

$$\frac{2m}{\hbar^2}E=\lambda;\quad \frac{Ze^2m}{\hbar^2}=\alpha. \tag{58.3}$$

Recopions avec ces notations l'équation de Schrödinger (58.2) en effectuant la dérivation indiquée dans le premier terme. Il vient

$$\frac{d^2\psi}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d\psi}{dr}+\left(\lambda+\frac{2\alpha}{r}\right)\psi=0. \tag{58.4}$$

La plus simple des solutions de cette équation ayant une valeur finie pour $r=0$ et tendant vers 0 pour $r\to\infty$ est

$$\psi=e^{-\varepsilon r}. \tag{58.5}$$

En effet, on a avant tout

$$\frac{d\psi}{dr}=-\varepsilon e^{-\varepsilon r}, \quad \frac{d^2\psi}{dr^2}=\varepsilon^2 e^{-\varepsilon r}.$$

En en tenant compte on obtient après substitution dans (58.4) et simplification par $e^{-\varepsilon r}$

$$\varepsilon^2-\frac{2}{r}\varepsilon+\left(\lambda+\frac{2\alpha}{r}\right)=0,$$

soit

$$(\varepsilon^2+\lambda)+(-2\varepsilon+2\alpha)\frac{1}{r}=0.$$

Cette relation devant se vérifier pour tout r, chacun des deux binômes de la parenthèse pris séparément doit être égal à zéro, d'où

$$\varepsilon^2=-\lambda, \quad \varepsilon=\alpha.$$

Tenant compte des valeurs de λ et de α données par (58.3) on obtient après des calculs simples

$$E_1=-\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2}.$$

En rapprochant cette expression de la formule bien connue de Bohr pour les niveaux d'énergie de Balmer [voir t. I, formule (113.5)]

$$E_n=-\frac{mZ^2e^4}{2n^2\hbar^2},$$

on voit que l'expression obtenue pour E_1 n'est autre chose que le premier niveau de Balmer correspondant au nombre quantique principal $n=1$. L'état s se caractérise donc par les nombres quantiques $n=1$, $l=0$; il est désigné par le symbole $1s$.

Posant $Z=1$ dans la formule de E_1 on obtient l'énergie de l'atome d'hydrogène dans l'état normal. Prise avec le signe contraire elle est égale à l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène

$$I=-E_1=\frac{me^4}{2\hbar^2}.$$

En substituant les valeurs numériques des constantes et divisant ensuite par $1{,}6\cdot10^{-12}$ pour passer des ergs aux électrons-volts on a

$$I=\frac{2\cdot9{,}86\cdot9{,}11\cdot10^{-28}\cdot5308\cdot10^{-39}}{43{,}82\cdot10^{-54}\cdot1{,}6\cdot10^{-12}}=13{,}6 \text{ eV},$$

nombre qui est en bonne concordance avec les données expérimentales.

Calculons maintenant la probabilité de présence de l'électron dans l'élément de volume $d\tau$. Notant par N le facteur de normalisation pour l'instant non essentiel on a

$$w(r)\,d\tau=|N|^2\psi^2\,d\tau=|N|^2e^{-2\varepsilon r}r^2\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi\,dr. \tag{58.6}$$

La probabilité de présence de l'électron à la distance entre r et $r+dr$ du noyau dans toute direction s'obtient par intégration de (58.6) suivant les angles :

$$w(r)\,dr=|N|^2r^2e^{-2\varepsilon r}\,dr\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\sin\vartheta\,d\vartheta=|N|^2 4\pi r^2e^{-2\varepsilon r}\,dr. \tag{58.7}$$

Il est évident que la constante ε doit avoir la dimension de cm^{-1}. Introduisons une nouvelle constante a_1 liée à ε par la relation

$$\varepsilon=\frac{1}{a_1}. \tag{58.8}$$

Alors

$$w(r)\,dr=4\pi|N|^2r^2e^{-\frac{2r}{a_1}}\,dr. \tag{58.9}$$

La densité de probabilité $w(r)$ devient nulle pour $r=0$ et tend asymptotiquement vers zéro pour $r\to\infty$. Donc en général il y a une probabilité déterminée de trouver l'électron à toute distance du noyau entre 0 et ∞. Calculons maintenant la distance pour laquelle cette probabilité devient maximale. Dérivant (58.9) en r et égalant cette dérivée à zéro on obtient (après simplification par $e^{-2\frac{r}{a_1}}$)

$$2r-2r^2\frac{1}{a_1}=0,$$

d'où

$$r_{\max}=a_1.$$

Considérant que $a_1=1/\varepsilon=1/\alpha$ et que $\alpha=me^2/\hbar^2$ on trouve

$$a_1=\frac{\hbar^2}{me^2}. \tag{58.10}$$

Comme on voit, la longueur a_1 s'exprime au moyen des constantes universelles e, m, $\hbar$. Cette expression a été déjà rencontrée dans la théorie de Bohr [voir t. I, § 107, formule (107.4)], où on avait trouvé que le rayon de la première orbite de l'hydrogène est justement égal à la longueur a_1 (fig. 24).

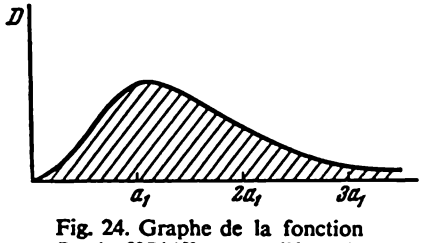


Fig. 24. Graphe de la fonction $D=4\pi r^2[R(r)]^2$ pour l'état $1s$

Le nombre quantique azimutal de la théorie de Bohr n_φ est lié au nombre quantique l par la relation $n_\varphi=l+1$ de sorte que pour $l=0$ on a $n_\varphi=1$. Il y a donc également ici

une concordance avec la théorie de Bohr, il ne faut, toutefois, pas oublier que l'état $1s$ se caractérise par une symétrie sphérique, de sorte que la distribution de probabilité y constitue un « nuage » sphérique et nullement une image plane correspondant à l'orbite. Il faut ensuite considérer que dans l'état $1s$ le moment cinétique est nul et, par suite, on a affaire à un mouvement purement radial.

Calculons encore les valeurs moyennes de certaines grandeurs dans l'état $1s$. Pour cela il faut avant tout normer la fonction propre à l'unité, c'est-à-dire calculer les valeurs du facteur N de manière que l'intégrale étendue à tout l'espace par rapport à la fonction normée soit égale à l'unité. Dans le cas considéré on a la condition

$$1=|N|^2\int_0^\infty e^{-2\frac{r}{a_1}}r^2\,dr\int_0^\pi \sin\vartheta\,d\vartheta\int_0^{2\pi} d\varphi=|N|^2 4\pi\int_0^\infty r^2 e^{-2\frac{r}{a_1}}\,dr. \qquad (58.11)$$

L'intégrale restée non calculée prend la forme

$$I_n=\int_0^\infty r^n e^{-\alpha r}\,dr$$

pour

$$\alpha=\frac{2}{a_1}.$$

Le calcul de ces intégrales est donné à l'Annexe I. Il conduit à la formule générale

$$I_n=\frac{n!}{\alpha^{n+1}}, \qquad (58.12)$$

de sorte que l'intégrale figurant dans (58.11) est en particulier égale à

$$\int_0^\infty r^2 e^{-2\frac{r}{a_1}}\,dr=I_2=\frac{2}{\alpha^3}=\frac{2a_1^3}{2^3}=\frac{a_1^3}{4}.$$

Donc (58.11) prend la forme

$$1=|N|^2\pi a_1^3,$$

d'où au facteur de phase resté indéterminé $e^{i\delta}$ près

$$N=\frac{1}{\pi^{1/2}a_1^{3/2}}$$

et la fonction propre normée devient

$$\psi=\frac{1}{\pi^{1/2}a_1^{3/2}}e^{-\frac{r}{a_1}}. \qquad (58.13)$$

C'est bien cette fonction qu'on utilisera pour le calcul des valeurs moyennes.

Cherchons avant tout la moyenne de r :

$$\bar{r}=\frac{1}{\pi a_1^3}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta \int_0^{\infty} re^{-2\frac{r}{a_1}} r^2\, dr=\frac{4}{a_1^3}\int_0^{\infty} r^3 e^{-2\frac{r}{a_1}}\, dr=\frac{4}{a_1^3} I_3.$$

Utilisant (58.12) on obtient après des calculs simples

$$\bar{r}=\frac{3}{2}a_1. \tag{58.14}$$

Il est encore intéressant de calculer les valeurs moyennes de l'énergie potentielle et cinétique. Pour l'énergie potentielle avec $Z=1$ on a

$$\bar{U}=-e^2\overline{\left(\frac{1}{r}\right)}.$$

La valeur moyenne de l'inverse de la distance est

$$\overline{\left(\frac{1}{r}\right)}=\frac{1}{\pi a_1^3}4\pi\int_0^{\infty}\frac{1}{r}e^{-2\frac{r}{a_1}}r^2\,dr=\frac{4}{a_1^3}\int_0^{\infty} re^{-2\frac{r}{a_1}}\,dr=\frac{4}{a_1^3}\cdot\frac{a_1^2}{2^2}=\frac{1}{a_1}. \tag{58.15}$$

Donc

$$\bar{U}_{1s}=-\frac{e^2}{a_1},$$

c'est-à-dire $\bar{U}$ est bien égal à l'énergie potentielle de l'électron à la distance a_1. Tenant compte de la valeur a_1, à l'aide de la formule (58.10) on trouve

$$\bar{U}_{1s}=-\frac{me^4}{\hbar^2}=2E_1. \tag{58.16}$$

Comme

$$\bar{T}+\bar{U}=E,$$

on obtient pour la valeur moyenne de l'énergie cinétique

$$\bar{T}_{1s}=-E_1=\frac{me^4}{2\hbar^2}, \tag{58.17}$$

c'est-à-dire la valeur de l'énergie totale avec le signe contraire.

Les résultats trouvés plus haut permettent de répondre à la question : comment s'explique en mécanique quantique la stabilité de l'atome d'hydrogène dans l'état s, c'est-à-dire en l'absence du moment cinétique. Supposons que l'électron se trouve à une distance moyenne du noyau égale à a_1 avec l'indétermination de la position Δr égale à $\frac{1}{2}a_1$. En vertu des relations d'incertitude on a

$$\frac{1}{2}a_1\Delta p_r\geqslant\frac{\hbar}{2},$$

d'où

$$\Delta p_r \geqslant \frac{\hbar}{a_1}. \tag{58.18}$$

La quantité $\frac{(\Delta p_r)^2}{2m}$ doit être au moins du même ordre que T. En s'inspirant de (58.18) on trouve

$$\frac{(\Delta p_r)^2}{2m} \geqslant \frac{\hbar^2}{2ma_1^2},$$

d'où d'après (58.10)

$$\frac{(\Delta p_r)^2}{2m} \geqslant \frac{me^4}{2\hbar^2}$$

ou en tenant compte de (58.17)

$$\frac{(\Delta p_r)^2}{2m} \geqslant T_{1s},$$

comme il fallait s'y attendre. Or $T_{1s}=E_1$ et E_1 est l'énergie déterminée du premier niveau de Balmer de l'atome d'hydrogène. Donc la réponse à la question posée est : l'indétermination de la position, c'est-à-dire le rayon de la sphère à l'intérieur de laquelle on admet que l'électron est enfermé, ne peut être inférieure à $1/2a_1$, car autrement sera violée la loi de conservation de l'énergie (on recommande de comparer le raisonnement analogue pour le cas de l'état nul donné à propos de l'oscillateur harmonique linéaire au t. I, § 158).

A cet égard il est utile d'examiner également le cas suivant qui semble paradoxal. Comme la probabilité de présence de l'électron dans toute direction entre r et $r+dr$ égale à $4\pi r^2 e^{-2\frac{r}{a_1}} dr$ s'approche du zéro asymptotiquement avec l'accroissement de la distance, il y a toujours une probabilité déterminée de retrouver l'électron à une distance suffisamment grande du noyau. Y compris la région de l'espace où raisonnant formellement $T<0$. Mais un tel résultat n'est qu'apparent. En effet, pour une détermination plus ou moins exacte de la coordonnée de l'électron la longueur d'onde de la lumière avec laquelle il est éclairé doit être suffisamment petite pour que l'énergie supplémentaire reçue par l'électron du fait du choc avec le photon (diffusion Compton) puisse compenser largement le déficit d'énergie.

On peut toutefois poser la question s'il est possible de déterminer la position de l'électron tout au moins approximativement quelque part suffisamment loin du noyau en utilisant, par exemple, la lumière rouge visible pour laquelle l'impulsion du photon est très faible. Le paradoxe se conserverait alors. Or en fait il est impossible de déterminer la position de l'électron avec la lumière rouge pour la simple raison suivante : un électron isolé ne réagit pas à la lumière rouge et c'est l'atome tout entier qui réagit à cette lumière en conformité avec les lois usuelles de la théorie de la dispersion.

§ 59. Problème de Kepler. Cas général

Au paragraphe précédent on a étudié en détail le problème de l'électron dans le champ coulombien du noyau pour le cas particulier de l'état normal. Donnons maintenant la solution de ce problème dans le cas général*). La fonction ψ dépendra en général de toutes les trois coordonnées

$$\psi=\psi(r,\ \vartheta,\ \varphi), \tag{59.1}$$

et l'équation de Schrödinger en notations simplifiées (58.3) adoptées au paragraphe précédent prendra la forme

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\left(\lambda+\frac{2\alpha}{r}\right)\psi=0. \tag{59.2}$$

Sa solution sera cherchée sous la forme du produit de deux fonctions dont l'une ne dépend que de r et l'autre, que des angles ϑ et φ :

$$\psi(r,\ \vartheta,\ \varphi)=R(r)\cdot Y(\vartheta,\ \varphi). \tag{59.3}$$

Portant cette solution dans (59.2) on trouve après division par RY, le transfert et le groupement des termes :

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+r^2\left(\lambda+\frac{2\alpha}{r}\right)=$$

$$=-\left\{\frac{1}{Y\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial Y}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{Y\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2Y}{\partial\varphi^2}\right\}. \tag{59.4}$$

Le premier membre ne dépend pas des angles ϑ et φ et le second, du rayon vecteur r; ils ne peuvent être égaux l'un à l'autre qu'au cas où tous les deux ils ne dépendent ni de r, ni de ϑ, ni de φ, c'est-à-dire sont égaux à une certaine constante β. On obtient donc

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+r^2\left(\lambda+\frac{2\alpha}{r}\right)R=\beta R, \tag{59.5}$$

$$-\left\{\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial Y}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2Y}{\partial\varphi^2}\right\}=\beta Y. \tag{59.6}$$

L'équation (59.6) est l'équation de Legendre (voir § 53)

$$\Delta Y=\beta Y,$$

et les valeurs propres β, comme il est connu, sont

$$\beta=l(l+1),\quad l=0,\ 1,\ 2,\ \ldots,$$

*) Dans la suite on n'envisage que le cas du noyau immobile (la masse du noyau est infiniment grande par rapport à celle de l'électron). Au cas de l'intervention du mouvement propre du noyau (problème de deux corps) toutes les formules restent inchangées et seule la masse de l'électron est remplacée par la masse réduite $m'=\dfrac{Mm}{M+m}$, où M est la masse du noyau (voir t. I, § 53).

quant aux fonctions propres elles sont égales à

$$Y_{l,m}=e^{\pm im\varphi}\Theta_{l,m}.$$

Il s'ensuit que la partie angulaire de la fonction ne dépend pas de la forme concrète de la fonction $U(r)$ et est la même pour tout champ central symétrique.

Portant dans (59.5) $l(l+1)$ au lieu de β on obtient après des transformations simples

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\left(\lambda+\frac{2\alpha}{r}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)R=0. \tag{59.7}$$

C'est l'équation de la partie de la fonction propre dépendant uniquement du rayon vecteur. Appelons-la équation radiale et voyons d'abord les conséquences qu'on peut en tirer qualitativement. A cet égard recopions l'équation (59.7) en substituant pour l'instant à λ et α leurs valeurs tirées de (58.3) :

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right)R=0. \tag{59.8}$$

Il est évident que cette équation répond au mouvement unidimensionnel avec un certain potentiel fictif

$$U'=-\frac{Ze^2}{r}+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}. \tag{59.9}$$

Le diagramme de potentiel correspondant est représenté sur la figure 25. Pour des r suffisamment grands dans (59.9) domine le premier terme, $U'<0$ et pour $r\to\infty$ il tend vers zéro; au contraire, pour des r petits, c'est le second terme qui domine et $U'>0$. Il en découle que dans la région où $E<0$ l'allure de la courbe est telle qu'on est en présence d'un « puits de potentiel » et il faut s'attendre à ce que dans ce cas le mouvement sera périodique et les valeurs de l'énergie, quantifiées. Au contraire, pour $E>0$ la droite tracée parallèlement à l'axe des abscisses à la distance de celui-ci égale à la valeur donnée de l'énergie coupe le diagramme de potentiel seulement en un point; cela signifie que le mouvement n'est bloqué par la barrière de potentiel que d'un côté : la particule se mouvant de l'infini dans la direction de cette barrière, de droite à gauche, se réfléchira sur elle et repartira vers l'infini. Dans ce cas on n'obtiendra aucun niveau quantique d'énergie : l'opérateur énergie pour $E>0$ a un spectre continu de valeurs propres.

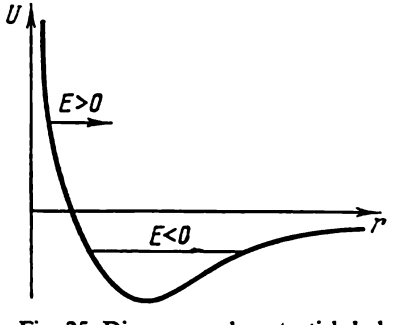


Fig. 25. Diagramme de potentiel de la composante radiale du mouvement de Kepler

On n'examinera dans la suite que le cas où $E<0$. Le cas de l'énergie totale positive correspond aux problèmes des collisions, par exemple au problème de la diffusion des électrons. Il présente un grand intérêt aussi bien du point de vue théorique que pratique. Toutefois, la solution du problème du spectre continu de valeurs propres de l'opérateur est du point de vue mathématique beaucoup plus compliquée, c'est pourquoi on renvoie ceux qui s'y intéresseront aux cours spéciaux de mécanique quantique.

Revenons maintenant à l'équation radiale (59.7). Remarquons tout d'abord que le paramètre λ a la dimension du carré de l'inverse de la longueur en quoi il est facile de se convaincre directement au moyen de l'expression de λ (58.3). Désignant cette longueur par r_0 récrivons l'équation (59.7) sous la forme

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\left(-\frac{1}{r_0^2}+\frac{2\alpha}{r}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)R=0, \quad \left(\lambda=-\frac{1}{r_0^2}\right). \tag{59.10}$$

Examinons le cas asymptotique quand r est très grand. Dans ce cas l'équation (59.10) se transforme en l'équation

$$\frac{d^2R}{dr^2}-\frac{R}{r_0^2}=0; \tag{59.11}$$

sa solution est $R=e^{\pm r/r_0}$.

De ces deux solutions il ne faut prendre que la solution avec le signe moins dans l'exposant, car la solution avec le signe plus croît indéfiniment pour $r\to\infty$.

Introduisons maintenant en qualité de variable indépendante la grandeur sans dimension ϱ :

$$\varrho=2\frac{r}{r_0}=2r\sqrt{-\lambda}. \tag{59.12}$$

Effectuons dans l'équation (59.10) le changement de la variable indépendante r en ϱ; on a avant tout

$$\frac{d}{dr}=\frac{d}{d\varrho}\cdot\frac{d\varrho}{dr}=\frac{2}{r_0}\frac{d}{d\varrho},$$

$$\frac{d^2}{dr^2}=\frac{d}{d\varrho}\left(\frac{2}{r_0}\frac{d}{d\varrho}\right)\frac{d\varrho}{dr}=\frac{4}{r_0^2}\frac{d^2}{d\varrho^2}.$$

Effectuant la substitution dans (59.10) on obtient après multiplication par $r_0^2/4$ et des transformations simples

$$\frac{d^2R}{d\varrho^2}+\frac{2}{\varrho}\frac{dR}{d\varrho}+\left(-\frac{1}{4}+\frac{\alpha}{\sqrt{-\lambda}}\frac{1}{\varrho}-\frac{l(l+1)}{\varrho^2}\right)R=0. \tag{59.13}$$

Dans le cas asymptotique ($\varrho\to\infty$) la solution d'après ce qui a été dit est $e^{-r/r_0}=e^{-\varrho/2}$ et en accord avec ce résultat cherchons la solution pour le cas général sous la forme

$$R=e^{-\varrho/2}f(\varrho). \tag{59.14}$$

Cette solution sera portée dans (59.13) et pour cela écrivons auparavant les dérivées

$$\frac{dR}{d\varrho}=\left(\frac{df}{d\varrho}-\frac{1}{2}f\right)e^{-\varrho/2};\quad \frac{d^2R}{d\varrho^2}=\left(\frac{d^2f}{d\varrho^2}-\frac{df}{d\varrho}+\frac{1}{4}f\right)e^{-\varrho/2}.$$

Substituant dans (59.13) on trouve l'équation pour f

$$\frac{d^2f}{d\varrho^2}+\left(\frac{2}{\varrho}-1\right)\frac{df}{d\varrho}+\left[\left(\frac{\alpha}{\sqrt{-\lambda}}-1\right)\frac{1}{\varrho}-\frac{l(l+1)}{\varrho^2}\right]f=0. \tag{59.15}$$

Cette équation sera intégrée à l'aide des séries entières; notamment on recherchera la solution sous la forme

$$f(\varrho)=\varrho^{\gamma}(a_0+a_1\varrho+a_2\varrho^2+\ldots)\equiv\varrho^{\gamma}\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu\varrho^\nu=\sum_{\nu}a_\nu\varrho^{\nu+\gamma}. \tag{59.16}$$

Portant cette solution dans (59.15) on trouve après des simplifications et des réductions nécessaires

$$\sum_{\nu}[(\gamma+\nu)(\gamma+\nu+1)-l(l+1)]a_\nu\varrho^{\gamma+\nu-2}=$$

$$=\sum_{\nu}\left(\gamma+\nu+1-\frac{\alpha}{\sqrt{-\lambda}}\right)a_\nu\varrho^{\gamma+\nu-1}. \tag{59.17}$$

Comme cette égalité doit se vérifier identiquement, les coefficients de ϱ aux mêmes exposants doivent être égaux. Le terme inférieur du premier membre s'obtient pour $\nu=0$; il renferme $\varrho^{\gamma-2}$:

$$[\gamma(\gamma+1)-l(l+1)]a_0\varrho^{\gamma-2}. \tag{59.18}$$

Le terme inférieur du second membre renferme $\varrho^{\gamma-1}$; donc dans (59.17) on ne trouve pas dans le second membre de terme avec ϱ au même exposant si bien que le coefficient de $\varrho^{\gamma-2}$ doit s'annuler. Cela donne

$$\gamma(\gamma+1)-l(l+1)=0,$$

d'où

$$\gamma=l,\quad \text{ou}\quad \gamma=-(l+1).$$

La seconde solution est à rejeter, car pour $\gamma=-(l+1)$ la série (59.16) débuterait par le terme α_0/ϱ^{l+1} qui devient infini pour $\varrho=0$. Portant $\gamma=l$ dans (59.17) on obtient

$$\sum_{\nu}[(l+\nu)(l+\nu+1)-l(l+1)]a_\nu\varrho^{l+\nu-2}=$$

$$=\sum_{\nu}\left(l+\nu+1-\frac{\alpha}{\sqrt{-\lambda}}\right)\alpha_\nu\varrho^{l+\nu-1}. \tag{59.19}$$

La comparaison des coefficients des ϱ aux mêmes exposants conduit à la formule de récurrence :

$$a_{i+1}=\frac{(l+i+1)-\dfrac{\alpha}{\sqrt{-\lambda}}}{(l+i+1)(l+i+2)-l(l+1)}\,a_i. \tag{59.20}$$

Par un procédé absolument analogue à celui utilisé au cours de la solution du problème de l'oscillateur linéaire (voir t. I, § 158) il est facile de se convaincre que la série à la formule de récurrence (59.20) se comporte comme e^{ϱ}, par suite, pour des ϱ suffisamment grands la fonction $R=e^{-\varrho/2}f(\varrho)$ croît comme $e^{-\varrho/2}\cdot e^{\varrho}=e^{+\varrho/2}$, c'est-à-dire tend vers l'infini pour $\varrho\to\infty$. La solution restera finie pour tout ϱ si cette série se transforme en un polynôme. Supposons que le dernier terme non nul de la série a le numéro $i=n_r$; alors

$$a_{n_r+1}=\frac{(l+n_r+1)-\dfrac{\alpha}{\sqrt{-\lambda}}}{(l+n_r+1)(l+n_r+2)-l(l+1)}\,a_{n_r}.$$

Si $a_{n_r}\neq 0$, mais $a_{n_r+1}=0$, alors

$$\sqrt{-\lambda}=\frac{\alpha}{l+n_r+1}.$$

Substituant à λ et α leurs expressions (de 58.3) on obtient après élévation au carré et des simplifications

$$E_n=-\frac{mZ^2e^4}{2(n_r+l+1)\hbar^2}.$$

L'entier n_r introduit ici est un nouveau nombre quantique. Mais on voit que les valeurs propres de l'énergie ne dépendent que de la somme des nombres quantiques n_r+l+1; notant

$$n_r+l+1=n,$$

on obtient

$$E_n=-\frac{mZ^2e^4}{2n^2\hbar^2}. \tag{59.21}$$

Mais c'est la formule des niveaux d'énergies de Balmer qu'on a obtenue cette fois sans faire appel à des nouvelles hypothèses par la solution consécutive de l'équation de Schrödinger.

Comme on voit l'énergie E_n ne dépend que du seul nombre quantique principal n qui est la somme de deux nombres quantiques radial n_r et azimutal l (ou orbital) plus 1 :

$$n=n_r+l+1. \tag{59.22}$$

La plus petite valeur de l est zéro; la plus grande (pour n donné) correspond manifestement au cas où $n_r=0$ et est par suite égale à $n-1$. Ainsi donc, les valeurs possibles de l pour n donné sont :

$$l=0,\ 1,\ 2,\ \ldots,\ (n-1).$$

Les différents états de l'atome hydrogénoïde peuvent être décrits à l'aide de trois nombres quantiques : n_r, l, m; la donnée de n et l permettant également de déterminer n_r au moyen de (59.22), on peut pour commodité caractériser les états par les nombres quantiques n, l, m. A l'exception

de l'état inférieur auquel correspondent $n=1$, $l=m=0$, tous les autres états sont dégénérés. L'ordre de cette dégénérescence peut être déterminé sur la base des considérations suivantes : pour n donné déterminant l'énergie de l'atome l peut prendre n valeurs (0, 1, ..., $n-1$) mais à chaque l correspondent encore $2l+1$ valeurs différentes de m. Il en découle que pour une seule valeur déterminée de n, c'est-à-dire pour chaque valeur de l'énergie définie par la formule (59.1), il existe autant de fonctions propres différentes qu'est grande la valeur de la somme

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=1+3+5+\ldots+(2n-1)=n^2.$$

Ainsi donc, chaque niveau d'énergie possède une dégénérescence de multiplicité n^2.

Une habitude s'est formée de désigner les différents états par des symboles dont chacun renferme un coefficient numérique égal au nombre quantique principal et les lettres désignant les nombres quantiques azimutaux l suivant le schéma du § 55. Par exemple, l'état pour lequel $n=1$ et $l=0$ est désigné, comme on l'a vu (§ 58), par le symbole $1s$; pour $n=2$ on a les états $2s$ et $2p$; pour $n=3$, les états $3s$, $3p$, $3d$, etc.

Les niveaux d'énergie au même n et aux l différents, comme on l'a indiqué, coïncident. On peut donc les représenter graphiquement comme cela est fait sur la figure 167 du t. I (p. 326), c'est-à-dire en fonction du seul nombre quantique n. Il est toutefois commode de disposer les suites de niveaux au même nombre quantique azimutal l et aux différents nombres quantiques principaux l'un sous l'autre, comme c'est montré à la figure 26. Dans ce cas pour l'atome d'hydrogène tous les niveaux au même n se disposeront évidemment à la même hauteur.

Représentation graphique. On obtient les solutions de l'équation radiale à l'aide des polynômes auxquels se réduisent les séries entières [à formule de récurrence (59.20)]. En renvoyant le lecteur intéressé par les calculs aux cours spéciaux*) on donnera les solutions pour quelques états sous forme normalisée dans le tableau III. Pour commodité on a introduit la désignation abrégée $\sigma=\frac{Z}{a_1}r$.

Sur la figure 27 est représentée la variation de la composante radiale de la densité de probabilité $D=4\pi r^2\psi^*\psi$ pour différents états de l'atome d'hydrogène en fonction de la distance exprimée en unités a_1. Pour tous les états (à l'exception de l'état du type s) on a donné les orbites correspondantes calculées sur la base de la grandeur du moment cinétique $\sqrt{l(l+1)}\hbar$. Les demi grands axes de ces orbites, dépendant uniquement du nombre quantique principal n sont les mêmes que ceux des orbites correspondantes de la théorie de Bohr. On voit que pour les états $1s$, $2p$, $3d$ et $4f$

*) Voir, par exemple, A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, Vieweg, Braunschweig, 1949.

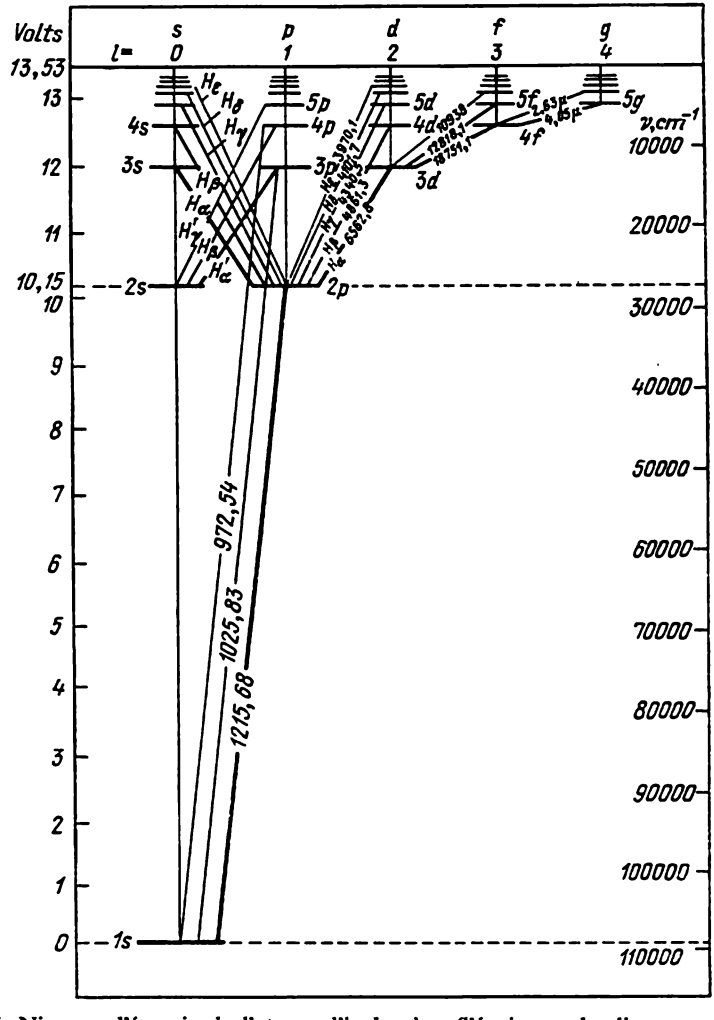


Fig. 26. Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène (l'épaisseur des lignes correspond à la probabilité de transition)

les maximums de la densité de probabilité correspondent respectivement aux distances a_1, $4a_1$, $9a_1$ et $16a_1$ (dans l'exercice 1 à la fin du paragraphe on propose au lecteur de refaire les calculs s'y rapportant). Il faut se rappeler que dans la théorie de Bohr pour les états mentionnés ($l=0$, 1, 2, 3 et en général $n-1$) où $n_\varphi=l+1$ les orbites sont circulaires et leurs rayons sont exactement égaux à a_1, $4a_1$, $9a_1$, $16a_1$. Si l'on considère que la densité de probabilité n'est essentiellement différente de zéro qu'à l'intérieur des

Tableau III

n	l	m	ψ(normé) $= R(r)\Theta_{l,m}e^{\pm im\varphi}$	Etat
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_1}\right)^{3/2} e^{-\sigma}$	$1s$
2	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_1}\right)^{3/2}(2-\sigma)e^{-\sigma/2}$	$2s$
2	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_1}\right)^{3/2}\sigma e^{-\sigma/2}\cos\vartheta$	$2p$
2	1	+1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_1}\right)^{3/2}\sigma e^{-\sigma/2}\sin\vartheta e^{i\varphi}$	
2	1	−1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_1}\right)^{3/2}\sigma e^{-\sigma/2}\sin\vartheta e^{-i\varphi}$	
3	0	0	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}}\left(\frac{Z}{a_1}\right)^{3/2}(21-18\sigma+2\sigma^2)e^{-\sigma/3}$	$3s$
3	1	0	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_1}\right)^{3/2}(6-\sigma)\sigma e^{-\sigma/3}\cos\vartheta$	$3p$
3	1	+1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_1}\right)^{3/2}(6-\sigma)\sigma e^{-\sigma/3}\sin\vartheta e^{i\varphi}$	
3	1	−1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_1}\right)^{3/2}(6-\sigma)\sigma e^{-\sigma/3}\sin\vartheta e^{-i\varphi}$	
3	2	0	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}}\left(\frac{Z}{a_1}\right)^{3/2}\sigma^2 e^{-\sigma/3}(3\cos^2\vartheta-1)$	$3d$
3	2	+1	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_1}\right)^{3/2}\sigma^2 e^{-\sigma/3}\sin\vartheta\cos\vartheta e^{i\varphi}$	
3	2	−1	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_1}\right)^{3/2}\sigma^2 e^{-\sigma/3}\sin\vartheta\cos\vartheta e^{-i\varphi}$	
3	2	2	$\frac{1}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_1}\right)^{3/2}\sigma^2 e^{-\sigma/3}\sin^2\vartheta e^{i2\varphi}$	
3	2	−2	$\frac{1}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_1}\right)^{3/2}\sigma^2 e^{-\sigma/3}\sin^2\vartheta e^{-i2\varphi}$	

distances de l'ordre du demi grand axe, il deviendra clair qu'on se trouve ici en présence de la même concordance « étalée » avec les orbites classiques, comme dans tous les autres cas.

Pour obtenir une image spatiale de la densité de probabilité il est nécessaire de tenir compte de la partie angulaire de la fonction propre $Y(\vartheta, \varphi)$. On peut se faire une idée bien nette de cette image en étudiant les photographies de la figure 28. Ces photographies furent prises en s'aidant d'un dispositif mécanique spécial comprenant une ampoule électrique fixée au bout d'une tige pouvant pivoter autour d'un point immobile, la longueur de sa partie libre pouvant varier selon les besoins. La signification de ces photographies peut être interprétée de la façon suivante. Soit un électron en mouvement pouvant occuper tous les points de l'espace où la densité de probabilité est différente de zéro. Il viendra manifestement le plus souvent aux endroits où la densité de probabilité est maximale. Supposons ensuite qu'on soit arrivé à photographier cet électron avec

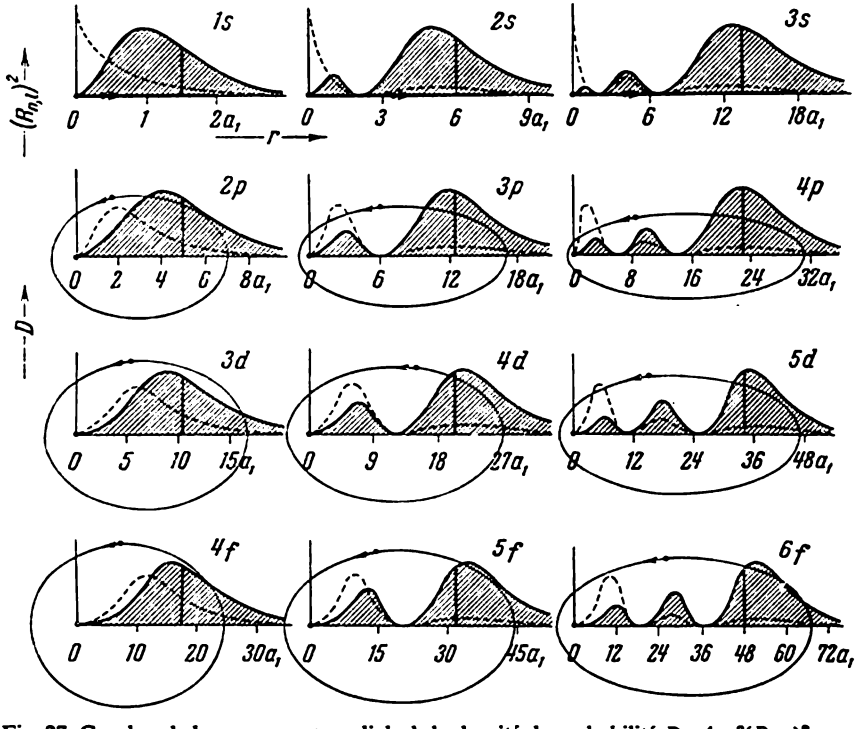


Fig. 27. Courbes de la composante radiale de la densité de probabilité $D = 4\pi r^2 (R_{n,l})^2$ pour différents états de l'atome hydrogénoïde. En pointillé est donnée la variation de la fonction $(R_{n,l})^2$. La position de la grandeur moyenne $\overline{R^2_{n,l}}$ est marquée par un gros trait vertical

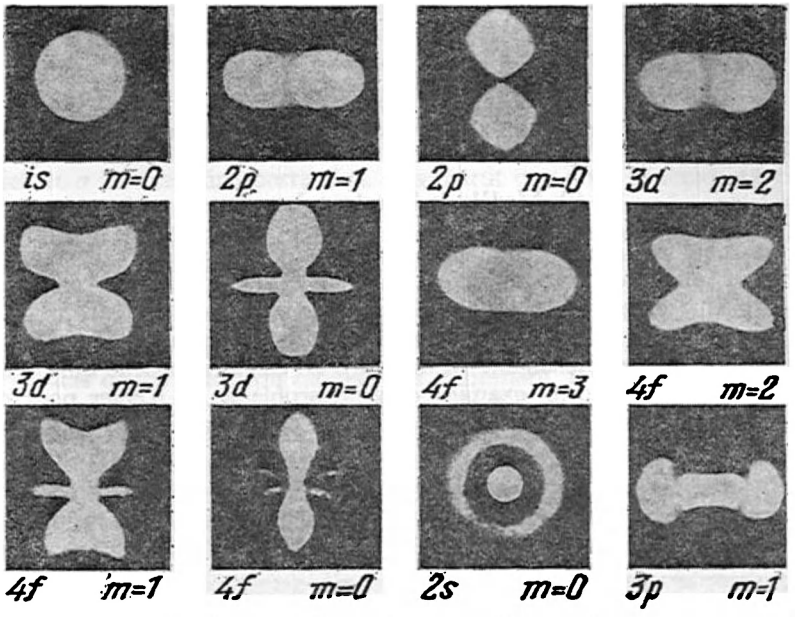


Fig. 28. Photographies du nuage électronique pour différents états des atomes hydrogénoïdes

un temps de pose prolongé. Son image deviendra alors floue et donnera (suivant l'état) une des images de la figure 28. Puisque $e\psi^*\psi\, d\tau$ est la densité moyenne de la charge au point considéré, on peut également affirmer que ces photographies représentent la charge de l'électron « étalée » sur tout l'espace sous forme d'un nuage.

Exercices. 1. Montrer que les maximums de la densité de probabilité dans les états $2p$ et $3d$ se trouvent à des distances du noyau respectivement égales à $4a_1$ et $9a_1$.

2. Montrer que dans l'état $1s$ la valeur moyenne $\overline{r^2}$ est égale à $3a_1$ et la valeur moyenne $\overline{(1/r^2)}$ est égale à $1/a_1^2$.

3. Démontrer que dans l'état $1s$ on a $\overline{r^k}=\dfrac{(k+2)!a_1^k}{2^{k+1}}$.

4. Démontrer que dans l'état $2p$ on a $\bar{r}=5a_1$, $\overline{(1/r)}=1/4a_1$, et dans l'état $3d$, $\bar{r}=10{,}5a_1$, $\overline{(1/r)}=1/9a_1$.

5. Les valeurs moyennes de la distance de l'électron au noyau dans tous les états de l'atome hydrogénoïde de numéro atomique Z s'expriment par les formules :

en mécanique quantique

$$\bar{r}_{nl}=\frac{n^2a_1}{Z}\left[1+\frac{1}{2}\left(1-\frac{l(l+1)}{n^2}\right)\right],$$

dans la théorie de Bohr

$$\bar{r}_{n,\,n_\varphi}=\frac{n^2a_1}{Z}\left[1+\frac{1}{2}\left(1-\frac{n_\varphi^2}{n^2}\right)\right].$$

Comparer les deux formules, établir leur concordance et expliquer la raison de leur différence.

§ 60. Modèle de l'électron de valence

Le calcul des atomes complexes constituant des systèmes de plusieurs électrons (ou d'électrons multiples) dans un champ de forces central est un problème exigeant des calculs longs et minutieux. Il existe toutefois un groupe d'atomes à électrons multiples dont les propriétés spectrales peuvent s'expliquer facilement au moyen d'un calcul approché qui ne diffère que de peu de celui examiné dans le problème de Kepler pour des systèmes hydrogénoïdes. Ce sont les atomes des métaux alcalins Li, Na,

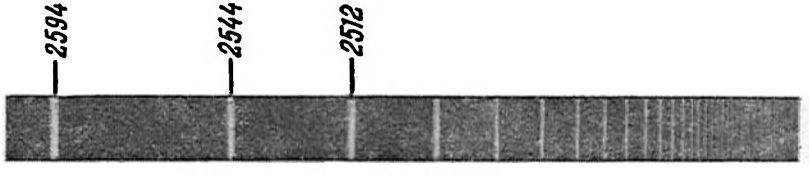


Fig. 29. Spectre d'absorption des vapeurs de sodium. On n'a donné sur le spectrogramme que la partie du spectre correspondant aux ondes courtes en commençant par le cinquième terme ($\lambda=2594$ Å)

K, Rb, Cs appartenant au premier groupe de la classification des éléments de Mendeleïev. Dans les spectres de ces atomes on trouve des séries dont l'aspect extérieur rappelle exactement les séries de l'atome d'hydrogène. On a donné sur la figure 29 en qualité d'exemple le spectre d'absorption des vapeurs de sodium (la série dite principale du sodium, voir § 61). On voit ici la même convergence régulière des raies et l'affaiblissement de leur intensité à mesure que l'on s'approche du point de leur fusion, comme dans le cas des séries de l'hydrogène.

Il y a toutefois des différences essentielles consistant dans ce qui suit : toutes les séries de l'atome d'hydrogène (et des ions hydrogénoïdes) sont des combinaisons d'un même type de termes R/k^2 et ont la forme générale

$$\nu=\frac{R}{m^2}-\frac{R}{n^2},$$

où n est une constante et m un entier variable. Quant aux séries des atomes des métaux alcalins elles peuvent être représentées sous forme des combinaisons de termes *semblables* à R/k^2 mais qui ne coïncident pas avec ces derniers. Notamment, comme l'a montré Rydberg par une analyse des

données empiriques, la forme générale des termes des atomes complexes en première approximation est :

$$T_n = \frac{R}{(n+\sigma)^2}, \tag{60.1}$$

où R est toujours la constante de Rydberg, $R = 109\,737{,}30\ \text{cm}^{-1}$, n un entier et σ une certaine correction. Il apparut que pour la représentation à l'aide des formules de toutes les séries observées des raies spectrales il est nécessaire d'utiliser non pas une seule suite de termes R/n^2, mais plusieurs suites de la forme (60.1), dans chaque suite de termes la correction σ prenant une même valeur.

Ces particularités des atomes des métaux alcalins auraient pu être expliquées qualitativement déjà dans le cadre de la théorie de Bohr à l'aide du modèle dit de l'électron radiant. En examinant le tableau des éléments de Mendeleïev on voit que les métaux alcalins suivent toujours les gaz nobles : le lithium est précédé de l'hélium, le sodium du néon, etc., et enfin le césium du xénon.

Les atomes des gaz nobles se caractérisent par leur stabilité élevée, tandis que les atomes des métaux alcalins s'ionisent, au contraire, de façon particulièrement facile. Par exemple, l'énergie nécessaire pour la libération du premier électron (premier potentiel d'ionisation) de l'hélium est de 24,45 eV, du lithium de 5,37 eV, du néon de 21,48 eV, du sodium de 5,12 eV, etc.

Soit un atome d'un métal alcalin quelconque, composé de Z électrons. On peut alors affirmer que $Z-1$ électrons constituent une structure stable d'un gaz noble (par exemple, les deux premiers électrons du lithium forment la couche de l'hélium, les dix premiers électrons du sodium, la couche du néon, etc.), le dernier électron étant faiblement lié au noyau de l'atome. Dans ce cas $Z-1$ électrons intérieurs de charge totale négative $-(Z-1)e$ constituent avec le noyau de charge positive $+Ze$ une « carcasse » stable rappelant le noyau de charge $+e$. Dans le champ de ce noyau « effectif » se meut le dernier électron faiblement connecté, habituellement appelé optique ou de valence (car il détermine la valence chimique de l'atome).

On obtient ainsi un système rappelant l'atome d'hydrogène avec son noyau de charge $+e$ et un électron. Mais pourquoi alors les états énergétiques de ce système diffèrent en général et quelquefois fortement du système hydrogénoïde? En gros la raison en est la suivante : le noyau d'hydrogène constitue une particule élémentaire (proton); le noyau de l'ion hydrogénoïde (par exemple, He^+, Li^{++}, etc.) constitue, il est vrai, un système de particules mais les forces qui les lient sont si grandes que le système peut être considéré comme parfaitement rigide.

Les dimensions moyennes du noyau ($\sim 10^{-13}$ cm) sont de plusieurs fois inférieures à la distance moyenne de l'électron au noyau ($\sim 10^{-8}$ cm), c'est pourquoi dans le cas d'un atome hydrogénoïde l'électron se trouve pratiquement dans le champ coulombien de la charge ponctuelle du noyau.

Dans les atomes des métaux alcalins, comme il a été noté plus haut, l'électron optique est protégé du noyau par l'effet d'écran des autres $(Z-1)$

électrons, c'est-à-dire que le champ dans lequel il se meut est créé par un système beaucoup plus complexe de charges, les dimensions linéaires moyennes de ce système étant du même ordre de grandeur que la distance moyenne de l'électron optique au noyau. Il est naturel que le champ du noyau « effectif » des atomes de métaux alcalins ne peut être assimilé dans le cas général à un champ coulombien de charge ponctuelle. Ensuite, il faut se rappeler que dans le champ de charge ponctuelle les niveaux d'énergie sont dégénérés. Ainsi, par exemple, dans l'atome d'hydrogène au nombre quantique principal $n=2$ correspond non pas un, mais deux niveaux d'énergie de même hauteur ($l=0, 1$); au nombre quantique principal $n=3$, il correspond trois niveaux ($l=0, 1, 2$), etc. Toutefois cette dégénérescence des niveaux n'est particulière qu'à un champ coulombien. Au cas d'un champ créé par un système de charges plus complexe ces niveaux fusionnés s'amorcent de façon différente et, par suite, se scindent. C'est justement la raison de l'existence de plusieurs types de termes pour les métaux alcalins.

Cette vision qualitative peut être utilisée à l'élaboration d'une théorie quantitative approximative de la façon suivante. Puisque la carcasse agit sur l'électron en gros non pas comme une charge ponctuelle mais comme un système de charges complexe, il faut représenter l'énergie potentielle sous forme d'une série

$$U=-\frac{e^2}{r}-c_1\frac{e^2}{r^2}-c_2\frac{e^2}{r^3}-\ldots \tag{60.2}$$

Les coefficients $c_1, c_2, \ldots$, ne sont pas évidemment des nombres sans dimension, mais pour l'homogénéité de toute la somme il faut que le coefficient c_1 ait la dimension de la longueur, c_2, celle de [longueur]^2, etc. Donc dans la somme écrite le premier terme représente l'énergie potentielle de l'électron dans le champ de charge ponctuelle $+e$, le second, l'énergie potentielle moyenne de l'électron dans le champ du dipôle, qui, comme on le sait, est égale à $e\frac{el}{r^2}$, où el est le moment dipolaire, etc. En première approximation on peut se limiter aux deux termes de la série (60.2) et poser

$$U(r)=-\frac{e^2}{r}-c_1\frac{e^2}{r^2}. \tag{60.3}$$

L'équation de Schrödinger s'écrira alors en coordonnées sphériques ainsi

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right)+$$

$$+\frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{r}+c_1\frac{e^2}{r^2}\right)\psi=0. \tag{60.4}$$

Comme au § 59 cherchons la solution sous forme de produit

$$\psi(r, \vartheta, \varphi)=R(r)Y(\vartheta, \varphi) \tag{60.5}$$

et divisons ainsi l'équation (60.4) en deux équations

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial Y}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}+l(l+1)Y=0, \tag{60.6}$$

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\frac{8\pi^2 m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{r}+c_1\frac{e^2}{r^2}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right)R=0. \tag{60.7}$$

L'équation (60.6) coïncide évidemment avec (59.6) [$\beta=l(l+1)$]. Comme il fallait s'y attendre la partie de la fonction propre dépendant des angles $Y(\vartheta, \varphi)$ reproduit exactement celle du problème de Kepler. Il en découle que tout ce qui a été dit aux paragraphes précédents au sujet des états décrits par cette fonction, en particulier, l'existence de séries des niveaux s, p, d, f, reste ici également en vigueur. Mais les valeurs numériques des niveaux d'énergie seront autres, car l'équation (60.7) diffère de l'équation radiale (59.8), du problème de Kepler par la présence du terme supplémentaire $c_1(e^2/r^2)$ dans la parenthèse. Il est évident qu'en recopiant (60.7) sous la forme

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\frac{2m}{\hbar^2}\left\{E+\frac{e^2}{r}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\left[l(l+1)-c_1\frac{2me^2}{\hbar^2}\right]\right\}R=0 \tag{60.8}$$

on s'assure qu'elle est formellement identique à (59.8). On peut en effet poser

$$l'(l'+1)=l(l+1)-c_1\frac{2me^2}{\hbar^2} \tag{60.9}$$

et, par suite, ramener les deux équations à une même forme. Résolvant l'équation du second degré (60.9) en l' et ne prenant que le signe plus devant la racine on trouve

$$l'=-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\sqrt{(2l+1)^2-\frac{2me^2}{\hbar^2}c_1}$$

ou, approximativement,

$$l'=-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\left[(2l+1)-\frac{4me^2}{\hbar^2(2l+1)}c_1\right]=l-\frac{me^2}{\hbar^2\left(l+\frac{1}{2}\right)}c_1. \tag{60.10}$$

Il est manifeste qu'en poursuivant la solution comme au § 59 on aboutira en fin de compte à l'expression de l'énergie

$$E_{n_r,l}=-\frac{me^4}{(n_r+l'+1)^2\hbar^2}.$$

Pour le nombre quantique principal au lieu d'un entier

$$n=n_r+l+1$$

on a obtenu, généralement parlant, un nombre qui ne l'est pas

$$n^*=n_r+l'+1$$

ou, selon (60.10),

$$n^*=n_r+l+1-c_1\frac{me^2}{\hbar^2\left(l+\frac{1}{2}\right)}=n+\sigma, \tag{60.11}$$

où par σ est désigné le terme de correction

$$\sigma=-c_1\frac{me^2}{\hbar^2\left(l+\frac{1}{2}\right)}. \tag{60.12}$$

Le nombre non entier n^* est appelé nombre quantique principal effectif. On peut maintenant représenter l'expression de l'énergie sous la forme

$$E_{n^*,l}=-\frac{me^4}{2n^{*2}\hbar^2}=-\frac{me^4}{(n+\sigma)^2\hbar^2},$$

et le terme associé sous une forme coïncidant avec le terme de Rydberg (60.1)

$$T_{n^*,l}=-\frac{E_{n^*,l}}{hc}=\frac{R}{(n+\sigma)^2}.$$

Notons que comme le montre la formule (60.12) la correction σ dépend

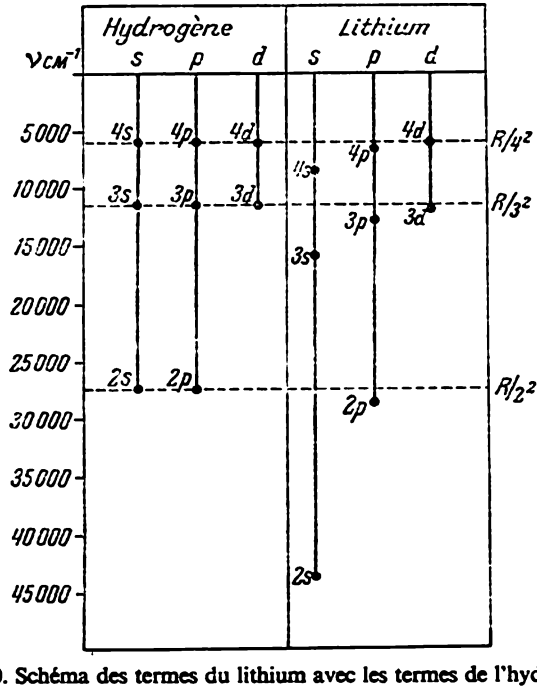


Fig. 30. Schéma des termes du lithium avec les termes de l'hydrogène

du nombre quantique azimutal l. Donc les termes $s, p, d, \ldots$ ($l=0, 1, 2, \ldots$) pour un même n ne seront plus les mêmes en grandeur et la dégénérescence sera levée.

Sur la figure 30 est illustrée la relation décrite entre les termes d'un des métaux alcalins, le lithium, et de l'hydrogène. Pour économiser la place les niveaux d'énergie sont représentés par des cercles. On voit que pour l'hydrogène les niveaux $2s$ et $2p$; $3s$ et $3d$; $4s$, $4p$ et $4d$ coïncident entre eux, tandis que pour le lithium $2s$ et $2p$ s'écartent fortement; $3s$, $3p$ et $3d$ sont moins separés et se rapprochent (surtout $3p$ et $3d$) de l'hydrogène; enfin $4p$ et $4d$ coïncident presque exactement entre eux et avec les niveaux de l'hydrogène.

§ 61. Séries spectrales des métaux alcalins

On a déjà indiqué au paragraphe précédent que par suite de l'existence de types de termes différents s'écartant plus ou moins de ceux de l'hydrogène, dans les spectres des métaux alcalins on observe plusieurs séries se différenciant par leur nature. Toutes les fréquences observées obéissent au même principe de combinaison que les fréquences des spectres hydrogénoïdes

$$\nu=T(m)-T(n).$$

Or la réciproque n'est pas toujours vraie : toute combinaison de termes ne correspond pas obligatoirement à une raie spectrale observée en réalité. On verra dans la suite qu'il existe des règles déterminées (« règles de sélection ») indiquant lesquelles des combinaisons de termes sont possibles et lesquelles sont impossibles. Les séries distinguées empiriquement dans les spectres des métaux alcalins, longtemps avant l'apparition de la mécanique quantique, se décrivent de la façon suivante.

Série principale. Cette série s'excite le plus facilement; elle peut également être obtenue en absorption si on fait passer la lumière d'une source quelconque présentant un spectre continu à travers des vapeurs froides d'un métal (lithium, sodium, etc.). Son représentant le plus caractéristique est la raie jaune (en réalité un doublet) du sodium $\lambda\approx 5890$ Å. La série principale débute justement par cette raie (la tête de bande); la raie suivante de la même serie se trouve dans l'ultraviolet $-\lambda=3302$ Å puis suit $\lambda=$ $=2853$ Å, etc.

De ce que la série principale s'observe facilement en absorption dans des vapeurs *froides* des métaux il s'ensuit que l'un des termes (initial en absorption et final en émission) entrant dans la combinaison nécessaire à son apparition correspond à l'état *normal*, c'est-à-dire non excité. Pour les métaux alcalins, comme il découle du paragraphe précédent, l'état initial appartient au type d'états s ($l=0$). Quant au nombre quantique principal de l'électron émettant dans l'état normal il n'est pas le même pour les différents métaux alcalins. L'établissement de ces nombres quantiques principaux est justement l'objectif de la théorie du système périodique

des éléments dont l'étude sera abordée au chapitre VIII. On n'indiquera ici que leurs valeurs.

Numéro atomique	Elément	Nombre quantique principal dans l'état normal
3	Li	2
11	Na	3
19	K	4
37	Rb	5
55	Cs	6

On a établi empiriquement que les combinaisons de termes différents obéissent aux règles de sélection déjà mentionnées. Il apparut qu'en général ne sont possibles que les combinaisons de termes avec des nombres quantiques l différant de 1, c'est-à-dire des combinaisons de termes s et p, p et d, etc. On n'observe pas dans des conditions habituelles de combinaisons à l'intérieur des séries de termes, par exemple, de combinaisons de termes s avec des nombres quantiques principaux différents $2s-3s$, etc. Les combinaisons de termes avec $\Delta l=2$ ne s'observent que par exception et les raies qui leur correspondent sont en général peu intenses.

Ces règles de sélection ont été trouvées, comme on l'a déjà dit, de façon purement empirique. Mais elles ont reçu en mécanique quantique l'explication complète qui sera fournie au chapitre suivant.

Si on se souvient de ce que le terme fondamental dans la série principale est le terme du type s et si de plus on tient compte des règles de sélection mentionnées, il devient clair que la série principale doit apparaître dans les combinaisons de termes s et p. Par exemple, pour le lithium la formule de la série principale est

$$\nu=2s-mp, \quad m=2, 3, 4, \ldots,$$

pour le sodium

$$\nu=3s-mp, \quad m=3, 4, 5, \ldots,$$

etc. Ces formules peuvent également être écrites sous forme explicite au moyen des termes de Rydberg $R/(m+\sigma)^2$ si on convient de désigner chaque fois la correction σ par la lettre correspondant à la désignation de la série considérée de termes. Par exemple, pour le lithium

$$\nu=\frac{R}{(2+s)^2}-\frac{R}{(m+p)^2}, \qquad m=2, 3, 4, \ldots$$

Les schémas des niveaux d'énergie et des transitions possibles sont habituellement construits de la façon déjà montrée sur la figure 26 : on dispose dans une même colonne les niveaux de même nombre quantique l et de différents nombres quantiques principaux. L'exemple d'un tel schéma, appelé en spectroscopie diagramme de Grotrian, est donné sur la figure 31.

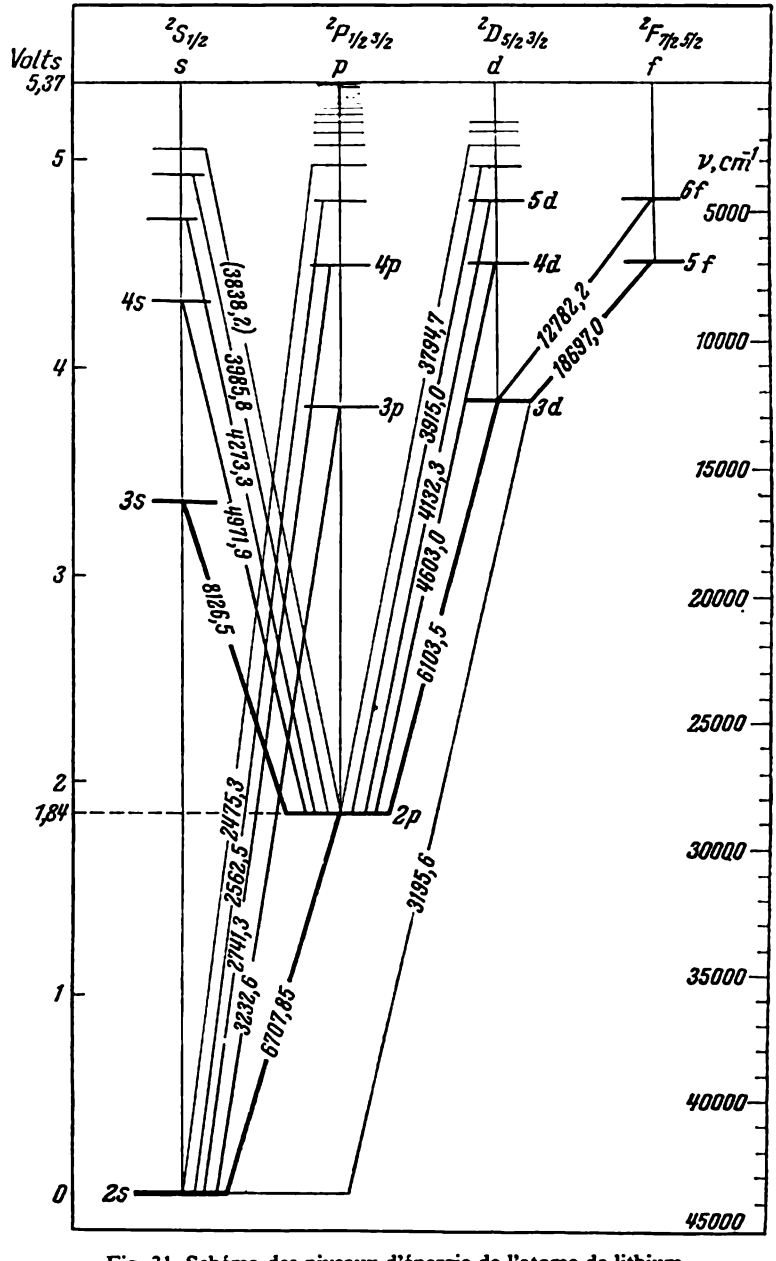


Fig. 31. Schéma des niveaux d'énergie de l'atome de lithium

Les raies apparaissant au cours des transitions entre le terme fondamental s et le terme le plus voisin p ($2s-2p$ pour le lithium, $3s-3p$ pour le sodium, etc.) présentent un intérêt particulier. Il est évident que pour l'excitation de ces raies l'énergie exigée est minimale. De plus les transitions entre ces raies sont les plus probables. C'est pourquoi ces raies sont les plus intenses. Si, par exemple, on éclaire les vapeurs de sodium par une lumière au spectre continu, alors dans les atomes du sodium se réaliseront avec la plus grande probabilité les transitions $3s-3p$ auxquelles correspond la raie d'absorption $\lambda \approx 5890$ Å. Au cours du retour à l'état normal de ces atomes excités doit être émise une raie dont la longueur d'onde est égale elle aussi à 5890 Å (raie jaune D). Comme la longueur d'onde des raies émise et absorbée est la même, elles sont dites *de résonance*.

La radiation de résonance des vapeurs de métaux constitue un des aspects de la fluorescence des vapeurs. Elle a été étudiée minutieusement et à maintes reprises. En particulier la radiation de résonance des vapeurs de sodium a été étudiée par Wood qui montra, par exemple, qu'en éclairant par la raie ultraviolette 3302,34 Å correspondant à la transition $3s-4p$ (fig. 32) on observe toujours en plus de la même raie 3302,34 Å encore la raie de résonance jaune. Son apparition peut s'expliquer aisément de la façon suivante : l'atome excité jusqu'au niveau $4p$ peut immédiatement passer dans l'état normal $3s$ avec émission de la même raie $3s-4p=$ $=3302{,}34$ Å. Mais la transition au niveau $3s$ peut également s'effectuer par échelons (fig. 32) $4p-4s$, $4s-3p$ et, enfin, $3p-3s$. Cette dernière transition sera justement accompagnée de l'émission de la raie de résonance jaune, tandis que dans les transitions intermédiaires sont émises les raies se situant dans l'infrarouge du spectre. Sur la figure 33 on a donné un diagramme analogue pour le césium.

Les détails de ces diagrammes, en particulier, les scissions des niveaux p, d, f, ... seront expliqués dans la suite (voir chap. VII).

Autres séries des métaux alcalins. Outre la série principale on observe dans les spectres des métaux alcalins encore d'autres séries. Ce sont avant tout les deux séries dont le terme fondamental est le terme inférieur du type p ($2p$ pour Li, $3p$ pour Na, etc.). Ces séries apparaissent au cours des transitions au niveau inférieur p des niveaux s et d. Il est évident que dans les deux cas la règle de sélection $\Delta l = \pm 1$ est remplie. Les séries $2p-ms$ ($m=3, 4, \ldots$) pour Li, $3p-ms$ ($m=3, 4, \ldots$) pour Na, etc., portent le nom de *séries fines* (sharp), les séries $2p-md$ ($m=3, 4, \ldots$), $3p-md$ ($m=$ $=4, 5, \ldots$) s'appellent *séries diffuses* car les raies y sont floues. Il est évident que les deux séries doivent converger vers une limite commune correspondant au nombre d'onde du terme p inférieur ($2p$ pour Li, $3p$ pour Na, ...). Enfin, les séries $3d-mf$ (pour Li), $3d-mf$ (pour Na), etc., sont dites *fondamentales* ou *séries de Bergman*. Elles se situent dans l'infrarouge du spectre. L'origine de toutes les séries et les transitions correspondantes peuvent facilement être suivies sur les figures 31 à 33.

Toutes les séries décrites sauf la principale s'observent dans les conditions habituelles seulement sous forme de raies d'émission. L'observation

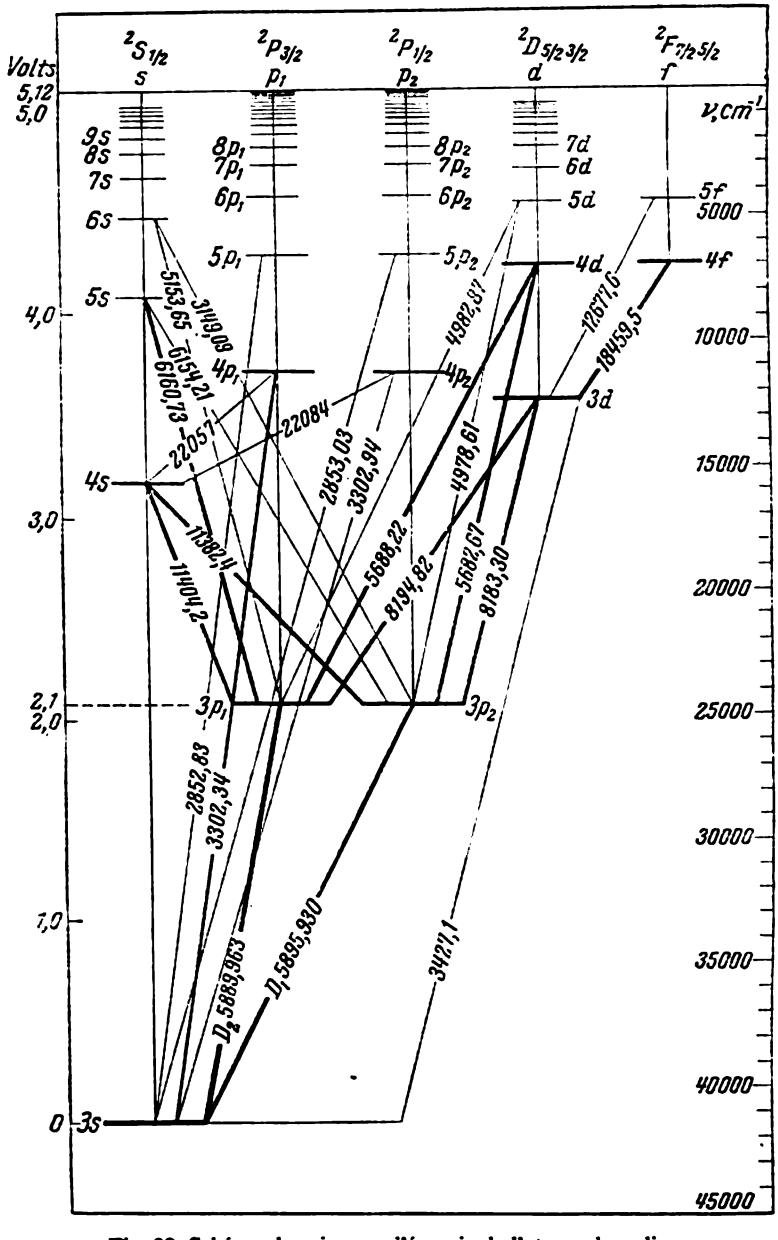


Fig. 32. Schéma des niveaux d'énergie de l'atome de sodium

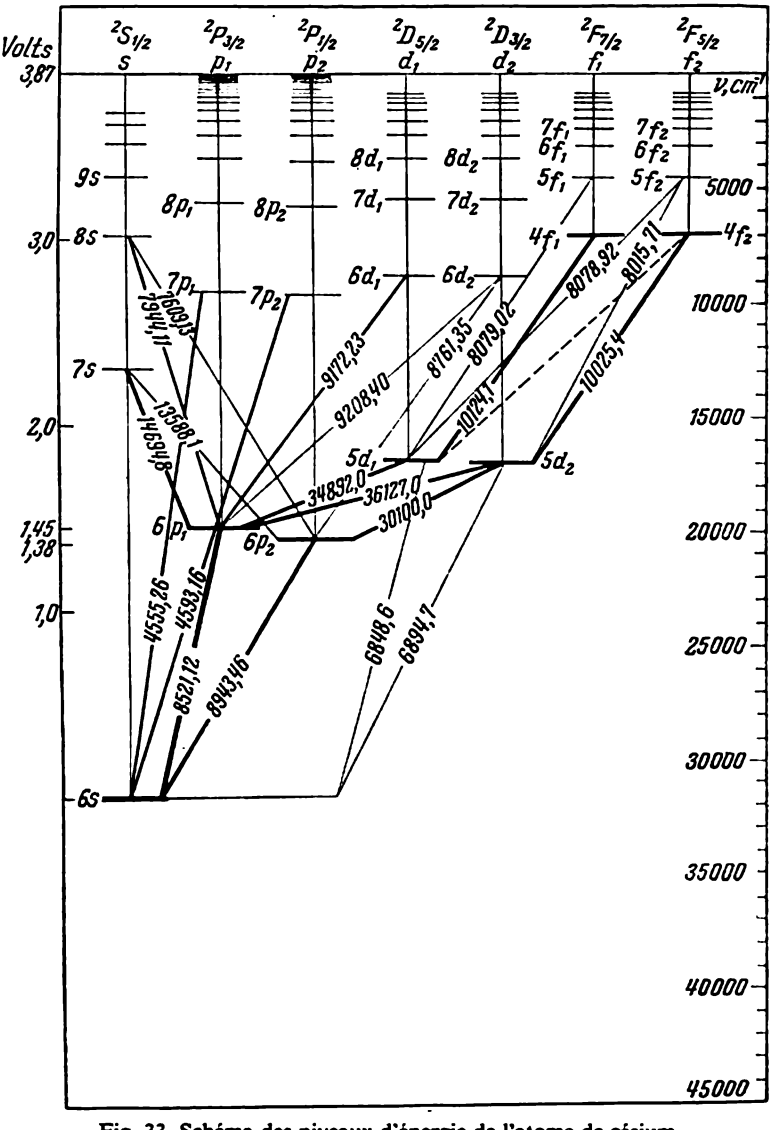


Fig. 33. Schéma des niveaux d'énergie de l'atome de césium

des raies dont le terme fondamental est l'état excité (par exemple, $2p$) est impossible dans le spectre d'absorption des vapeurs froides des métaux, car pratiquement dans ces vapeurs on ne trouve que des atomes à l'état normal. Une concentration suffisante d'atomes excités ne peut être créée que dans des conditions tout à fait spéciales (voir t. I, § 102).

En conclusion remarquons qu'outre les séries décrites dans les spectres des métaux alcalins à titre d'exception à la règle de sélection on observe également des raies interdites (3195,6 Å au cours de la transition $2s-3d$ pour Li; 3427,1 Å pour la transition $3s-3d$ du Na).

Exercices. 1. Utilisant les échelles de droite des figures 31 à 33, donnant les valeurs des termes en cm^{-1}, calculer approximativement les potentiels de résonance et d'ionisation (en électrons-volts) à partir de l'état fondamental s pour Li, Na et Cs.

2. Les termes spectraux de l'atome du lithium sont :

$2s$	43 486,3						
$2s$	61 280,5	$2p$	28 582,5				
$4s$	8 475,2	$3p$	12 560,4	$3d$	12 203,1		
$5s$	5 187,8	$4p$	7 018,2	$4d$	6 863,5	$4f$	6856,1
				$5d$	4 389,6	$5f$	4381,8

Utilisant la formule de Rydberg (60.1) calculer les corrections pour ces termes et s'assurer que les termes d et f sont hydrogénoïdes (la constante de Rydberg sera prise égale à $R=109\,737\ cm^{-1}$). A l'aide du tableau calculer les fréquences et les longueurs d'onde de toutes les séries de l'atome du lithium.

3. Le potentiel de résonance du sodium est approximativement égal à deux électrons-volts. Quelle fraction des atomes de vapeurs du Na à la température $T=300\ °K$ se trouve dans l'état $3p$? (*Conseil.* Il faut utiliser la formule de Boltzmann).

4. Les termes fondamentaux des métaux alcalins sont (en cm^{-1}) :

Li	$(2s)$	43 486,3	K	$(4s)$	35 008,5
Na	$(3s)$	41 440,0	Rb	$(5s)$	33 689,1
			Cs	$(6s)$	31 404,6

Calculer les potentiels d'ionisation de ces atomes (en eV).

CHAPITRE VI

RADIATION

Dans les problèmes concrets rencontrés jusque-là on a toujours eu affaire à un mouvement dans un champ possédant un potentiel indépendant du temps (par exemple, au mouvement dans un champ coulombien). Dans les cas examinés on aboutissait à des états stationnaires déterminés, c'est-à-dire à des états dans lesquels la densité de probabilité $\psi^*\psi$ était indépendante du temps.

On montrera dans ce chapitre que l'appareil de la mécanique quantique permet également d'examiner des transitions entre des états stationnaires, c'est-à-dire de résoudre les problèmes se rapportant à l'émission et à l'absorption de la lumière. Puisque cela nous obligera à avoir affaire à des champs dont le potentiel dépend du temps, il nous faudrait nous servir dès le début de l'équation de Schrödinger généralisée dépendant du temps :

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial t}=\hat{H}\Psi.$$

Enfin on montrera la façon dont il faut généraliser l'équation de Schrödinger pour qu'on puisse examiner le mouvement dans un champ magnétique dénué complètement de potentiel.

§ 62. Méthode de variation des constantes

Examinons un cas concret. Soit un atome hydrogénoïde. L'électron d'un tel atome se meut dans le champ de potentiel constant $-Ze^2/r$, l'opérateur de Hamilton $\hat{H}$ a la forme connue (§ 59) et résolvant l'équation de Schrödinger $\hat{H}\psi=E\psi$ on trouve les fonctions propres $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n, \ldots$ auxquelles pour $E<0$ correspondent des états stationnaires. La dépendance du temps dans ces états s'exprime par le facteur exponentiel

$$e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}.$$

Imaginons toutefois qu'à l'instant $t=0$ cet atome est soumis à l'action du champ d'une onde lumineuse monochromatique plane. Dans ce cas outre la force de Coulomb Ze^2/r^2 sur l'électron agit une force périodique de la part du champ électromagnétique de l'onde. L'action de cette force périodique peut être décrite au moyen d'un certain potentiel dépendant

explicitement du temps. En effet, la force s'exerçant sur l'électron de la part du champ électrique de l'onde monochromatique dépend du temps en conformité avec la loi $X=e\mathcal{E}_0\cos\omega t$; on peut associer à cette force le potentiel $U(x, t)$ (à la constante arbitraire près), c'est-à-dire une fonction vérifiant la condition $-\partial U/\partial x=X$,

$$U(x, t)=-\int_0^x e\mathcal{E}_0\cos\omega t\,dx=-e\mathcal{E}_0x\cos\omega t, \tag{62.1}$$

Ainsi donc, le champ dans lequel se trouve l'électron peut être maintenant décrit par le potentiel $-\frac{Ze^2}{r}+U(x, t)$, l'opérateur de Hamilton étant $\hat{H}=\hat{H}^0+\hat{U}(x, t)$, où $\hat{H}^0$ est l'opérateur de Hamilton du champ coulombien. L'équation de Schrödinger correspondante est

$$[\hat{H}^0+\hat{U}(x, t)]\Psi=-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}. \tag{62.2}$$

Si on peut considérer le potentiel additionnel $U(x, t)$ comme une petite perturbation, alors en posant $U=0$ on obtient l'équation $\hat{H}^0\Psi=-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}$ dont la solution est connue. En considérant cette solution comme approximation d'ordre zéro on peut ensuite procéder à la recherche de l'approximation d'ordre supérieur.

Supposons que l'équation de Schrödinger pour le problème des perturbations soit

$$\hat{H}\Psi=-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}, \tag{62.2'}$$

l'opérateur de Hamilton $\hat{H}$ y pouvant être mis sous la forme

$$\hat{H}=\hat{H}^0+\hat{U}, \tag{62.3}$$

où dans l'opérateur $\hat{H}^0$ figure le potentiel indépendant du temps. Pour $U(x, t)=0$ l'équation des perturbations (62.3) prend la forme

$$\hat{H}^0\Psi=-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}. \tag{62.4}$$

Les solutions de cette équation sont les fonctions

$$\Psi_1=e^{-i\frac{E_1t}{\hbar}},\quad \Psi_2=\psi_2^0e^{-i\frac{E_2t}{\hbar}},\quad \ldots,\quad \Psi_n=\psi_n^0e^{-i\frac{E_nt}{\hbar}}. \tag{62.5}$$

Ces fonctions forment un système orthonormé complet (au cas de dégénérescence les fonctions correspondantes doivent être orthogonalisées, voir § 11).

Comme dans l'opérateur $\hat{H}$ de (62.2) figure le potentiel dépendant du temps les fonctions correspondant aux états stationnaires du type (62.5) ne seront plus ses solutions. Toutefois pour un moment déterminé t' le potentiel perturbateur $U(t')$ est égal à une certaine grandeur déterminée. Pour ce moment le potentiel est égal au potentiel « non pérturbé » entrant

dans H^0 plus un nombre constant $U(t')$. Considérant que les fonctions (62.5) forment un système orthogonal complet on peut se représenter la solution (62.2) pour le moment t' sous la forme d'une série en fonctions (62.5)

$$\Psi' = \sum_k c_k \psi_k^0 e^{-i\frac{E_k t'}{\hbar}} = \sum_k c_k \Psi_k .$$

Pour un autre moment t'' on peut écrire la solution sous la forme d'une série analogue mais avec d'autres coefficients c_k, car $U(t'') \neq U(t')$. On peut donc chercher, en général, la solution de (62.2') sous la forme

$$\Psi = \sum_k c_k(t) \Psi_k , \tag{62.6}$$

où les coefficients $c_k(t)$ dépendent du temps. Par ailleurs on peut montrer que ces coefficients varient lentement avec le temps devant les rapides variations du facteur exponentiel $e^{-i\frac{E_k}{\hbar}t}$ entrant dans Ψ_k. La signification de ces coefficients est que la probabilité d'obtenir par mesure de l'énergie du système au moment t une valeur déterminée E_n est égale à $|c_n(t)|^2$ (voir ch. II, § 17).

§ 63. Absorption et émission de la lumière

Profitons maintenant de la méthode décrite dans le paragraphe précédent pour la solution du problème de l'absorption et de l'émission de la lumière. On examinera donc un atome qui à partir d'un certain moment $t=0$ devient soumis à l'action du champ d'une onde lumineuse. On supposera d'abord que cette onde est rigoureusement monochromatique, linéairement polarisée sur l'axe x et se propage suivant l'axe z. Le champ électrique de cette onde agit sur l'électron de l'atome avec la force

$$F = e\mathcal{E}_\omega^0 \cos\left(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} z\right),$$

l'action du champ magnétique sera négligée, car la force agissant sur l'électron de la part du champ magnétique créé par l'onde limineuse est de v/c fois inférieure, v étant la vitesse de l'électron.

Plaçons l'origine des coordonnées au centre de l'atome. Dans ce cas les variations de z sur l'étendue de l'atome sont de l'ordre de 10^{-8} cm et la longueur de l'onde λ dans la partie optique du spectre est de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} cm. On peut donc négliger la fraction z/λ dans l'expression de la phase et considérer que sur toute l'étendue de l'atome l'onde possède une même phase, de sorte que la composante x de la force sera

$$X = e\mathcal{E}_\omega^0 \cos \omega t;$$

le potentiel associé à cette force

$$U(x, t) = -ex\mathcal{E}_\omega^0 \cos \omega t$$

est bien la perturbation dont il s'agissait au paragraphe précédent.

La solution de l'équation des perturbations

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial t} \tag{62.2'}$$

avec l'hamiltonien

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{U},$$

où

$$\hat{U} = U(x, t),$$

sera cherchée sous forme de série avec des coefficients dépendant du temps :

$$\Psi = \sum_k c_k(t)\Psi_k. \tag{62.6}$$

Pour trouver les coefficients $c_k(t)$ portons (62.6) dans l'équation (62.2); il vient

$$\sum_k c_k \hat{H}^0 \Psi_k + \sum_k c_k \hat{U}\Psi_k = -\frac{\hbar}{i}\sum_k c_k \frac{\partial \Psi_k}{\partial t} - \frac{\hbar}{i}\sum_k \Psi_k \frac{dc_k}{dt}.$$

Comme les fonctions Ψ_k vérifient l'équation non perturbée (62.4), le premier terme à gauche et le premier terme à droite sont identiquement égaux l'un à l'autre. En les éliminant on obtient

$$\sum_k c_k \hat{U}\Psi_k = -\frac{\hbar}{i}\sum_k \Psi_k \frac{dc_k}{dt}.$$

Multiplions maintenant les deux membres de l'égalité par une fonction quelconque Ψ_m^* complexe conjuguée de l'une des solutions (62.4) et intégrons sur tout l'espace. On trouve alors

$$\sum_k c_k \int \Psi_m^* U \Psi_k \, d\tau = -\frac{\hbar}{i}\sum_k \frac{dc_k}{dt}\int \Psi_m^* \Psi_k \, d\tau. \tag{63.1}$$

Dans le second membre on a la somme où figurent les intégrales de la forme

$$\int \Psi_m^* \Psi_k \, d\tau = \delta_{mk}.$$

Il ne reste donc dans le second membre qu'un seul terme correspondant à $k=m$, c'est-à-dire que le second membre se réduit au terme

$$-\frac{\hbar}{i}\cdot\frac{dc_m}{dt},$$

et on peut récrire (63.1) sous la forme

$$\frac{dc_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\sum_k c_k \int \Psi_m^* \hat{U}\Psi_k \, d\tau \qquad (k=1, 2, 3, \ldots). \tag{63.2}$$

Substituant dans cette égalité générale successivement au lieu de Ψ_m les fonctions $\Psi_1, \Psi_2, \ldots$, on obtient un système d'équations qui permet, en principe, de calculer tous les coefficients $c_1, c_2, \ldots$. Ces équations sont exactes, car pour l'instant aucune approximation n'a été adoptée.

Or pratiquement il est impossible de calculer les coefficients c_m à partir des équations exactes (63.2), car ces équations constituent un système avec un nombre infini d'inconnues. Pour obtenir la première approximation on peut profiter de ce que les coefficients $c_k(t)$ varient lentement avec le temps et adopter que pour les instants voisins du début de l'acte de perturbation, c'est-à-dire de l'instant proche de $t=0$, les coefficients c_k conservent les valeurs qu'ils avaient pour $t=0$. Si, par exemple, pour $t=0$ l'atome se trouvait dans l'état stationnaire d'énergie E_n alors pour $t=0$ suivant la signification des coefficients du développement (§ 17) le coefficient c_n est égal à l'unité, quant aux autres coefficients ils sont nuls :

$$c_k=\delta_{kn},$$

car on sait avec certitude qu'à cette date l'atome se trouvait dans l'état Ψ_n. On admet que ces valeurs des coefficients se conservent pour des valeurs suffisamment petites *) de $t>0$. Cela permet de calculer approximativement la variation des coefficients en fonction du temps. En effet avec cette condition dans le second membre de (63.2) tous les coefficients c_k sont nuls à l'exception du coefficient c_n (cas de $k=n$) qui est égal à l'unité si bien qu'on obtient

$$\frac{dc_m}{dt}=-\frac{i}{\hbar}\int \Psi_m^* \hat{U} \Psi_n \, d\tau. \tag{63.3}$$

Posant ici $m=1, 2, 3, \ldots$, on trouve la relation pour tous les coefficients $c_1, c_2, \ldots$, permettant de calculer ces coefficients séparément. On a de cette manière la première approximation. Après quoi on peut trouver la seconde approximation en portant les coefficients c_m calculés pour la première approximation dans (63.2) puis intégrer de nouveau. En répétant cette opération on peut obtenir toute approximation voulue. Toutefois, dans la suite, on se limitera uniquement à la première approximation qui pour l'objectif poursuivi est tout à fait suffisante.

Tenons maintenant compte de la dépendance des fonctions Ψ_m^* et Ψ_n envers le temps :

$$\Psi_m^*=\psi_m^{0*} e^{i\frac{E_m}{\hbar}t}, \qquad \Psi_n=\psi_n^0 e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$

et introduisons les notations

$$\frac{E_m-E_n}{\hbar}=\omega_{mn}, \qquad \int \psi_m^{0*} U \psi_n^0 \, d\tau = U_{mn}. \tag{63.4}$$

Alors (63.3) prend la forme

$$\frac{dc_m}{dt}=-\frac{i}{\hbar} e^{-i\omega_{mn}t} U_{mn}. \tag{63.5}$$

*) On a en vue les intervalles de temps petits devant le temps moyen de séjour dans l'état stationnaire, qui pour le gaz dans des conditions habituelles est de l'ordre de grandeur de 10^{-7} à 10^{-8} s.

Ces équations seront utilisées pour le calcul des probabilités des transitions.

Supposons comme on l'avait admis auparavant qu'au moment $t=0$ l'atome se trouve dans l'état stationnaire d'énergie E_n. Sous l'action de la perturbation se réalise le passage à d'autres états. Avec cela, comme pour $t>0$ tous les coefficients c_k, généralement parlant, peuvent être différents de zéro, on ne peut dire si la transition s'effectue dans un état stationnaire bien déterminé. On peut affirmer seulement que si à un moment donné $t>0$ on mesure l'énergie, alors on obtiendra avec une probabilité égale à $c_m^* c_m \equiv |c_m|^2$ la valeur égale à E_m. S'il survient que $|c_m|^2=0$, alors la transition $E_n \to E_m$ est impossible. Ainsi donc, $|c_m|^2$ caractérise la probabilité de la transition $E_n \to E_m$ durant l'intervalle de temps $0-t$. Passons au calcul de cette probabilité.

Considérant que

$$U(x, t)=-ex\mathcal{E}_\omega^0 \cos \omega t$$

et profitant des notations (63.4) on trouve

$$U_{mn}=-e\mathcal{E}_\omega^0 \cos \omega t \int \psi_m^{0*} x \psi_n^0 \, d\tau.$$

Si on désigne encore

$$e \int \psi_m^{0*} x \psi_n^0 \, d\tau = e x_{mn}, \tag{63.6}$$

alors U_{mn} prend la forme

$$U_{mn}=-ex_{mn}\mathcal{E}_\omega^0 \cos \omega t. \tag{63.7}$$

La quantité x_{mn} peut être interprétée de la façon suivante. Le produit ex est la composante x du moment dipolaire si l'une des charges se trouve à l'origine des coordonnées. La valeur moyenne du moment dipolaire dans un quelconque état stationnaire déterminé à la fonction propre ψ_m^0 est égale à (voir § 17) :

$$\overline{ex}=e \int \psi_m^{0*} x \psi_m^0 \, d\tau.$$

La formule (63.6) diffère de cette expression par le fait qu'on y voit figurer des fonctions décrivant non pas un seul état ψ_m^0 mais deux états ψ_m^0 et ψ_n^0. Par analogie on continuera toutefois d'appeler l'expression (63.6) *moment dipolaire moyen de la transition* $n \to m$. Les quantités x_{mn} pour des combinaisons possibles d'états stationnaires peuvent être calculées au préalable. Elles forment la matrice

$$\begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2n} \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nn} \end{pmatrix}.$$

L'expression générale de l'élément de matrice

$$x_{jk}=\int \psi_j^{0*} x \psi_k^0 \, d\tau$$

en suivant Dirac est désignée par des crochets angulaires (§ 46) :

$$x_{jk}=\langle \psi_j^{0*} | x | \psi_k^0 \rangle.$$

Passons maintenant au calcul des coefficients c_m. Portant (63.7) dans (63.5) il vient

$$\frac{dc_m}{dt}=\frac{i}{\hbar}\mathcal{E}_\omega^0 e x_{mn} e^{i\omega_{mn}t} \cos \omega t.$$

Pour la commodité des calculs ultérieurs substituons ici à $\cos \omega t$ la demi-somme des fonctions exponentielles

$$\frac{dc_m}{dt}=\frac{i}{2\hbar}\mathcal{E}_\omega^0 e x_{mn} e^{i\omega_{mn}t}(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t}).$$

D'où par intégration directe de 0 à t on trouve

$$c_m=\frac{1}{2\hbar}\mathcal{E}_\omega^0 e x_{mn}\left(\frac{e^{i(\omega_{mn}+\omega)t}-1}{\omega_{mn}+\omega}+\frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}-1}{\omega_{mn}-\omega}\right). \tag{63.8}$$

Les transitions se réalisant dans l'atome sous l'action du champ radiant peuvent présenter une double nature. Si $E_m > E_n$, l'atome absorbe l'énergie du champ, c'est-à-dire qu'il y a absorption; si, au contraire, $E_m < E_n$, l'atome restitue de l'énergie au champ et il se produit une émission forcée (voir t. I, § 99). Selon la désignation (63.4) dans le premier cas ω_{mn} est positif, dans le second, négatif. Il est facile de voir que dans chacun de ces cas on peut négliger dans l'expression précédente de c_m l'un des deux termes de la parenthèse. En effet, comme $|\omega_{mn}+\omega|$ est grand, en cas d'absorption on peut négliger le premier terme et au cas d'émission forcée, le second. On poursuivra le raisonnement dans le cas d'absorption et négligera le premier terme. Quant au second terme, il est en général aussi proche de zéro pour toutes les valeurs de ω à l'exception de celle qui est voisine de ω_{mn}. On obtient donc

$$c_m=\frac{\mathcal{E}_\omega^0}{2\hbar} e x_{mn} \frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}-1}{\omega_{mn}-\omega}.$$

Le carré du module c_m caractérisant la probabilité de transition sera donc égal à

$$|c_m|^2 \equiv c_m^* c_m = \frac{(\mathcal{E}_\omega^0)^2 e^2 |x_{mn}|^2}{4\hbar^2} \times \frac{2[1-\cos(\omega_{mn}-\omega)t]}{(\omega_{mn}-\omega)^2} =$$

$$= \frac{(\mathcal{E}_\omega^0) e^2 |x_{mn}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2 \dfrac{\omega_{mn}-\omega}{2} t}{(\omega_{mn}-\omega)^2}. \tag{63.9}$$

Cette formule est très importante. On voit que la probabilité de transition est d'abord proportionnelle au carré de l'amplitude de l'intensité du champ électrique de l'onde, c'est-à-dire à l'intensité de l'onde. Ensuite

$|c_m|^2$ est proportionnel au carré du moment dipolaire de la transition $|ex_{mn}|^2$, résultat analogue à celui obtenu dans la théorie électronique classique de la radiation (voir t. I, § 67) avec cette différence essentielle qu'au lieu du moment dipolaire ex entrant dans la formule (67.2) dans la formule considérée figure l'élément de matrice ex_{mn}. Si, ensuite, on construit le graphique montrant la variation de $|c_m|^2$ en fonction de la pulsation ω, alors, comme le montre la formule (63.9), la courbe comportera pour tout moment de temps un pic aigu pour $\omega=\omega_{mn}$. Cela signifie que l'onde incidente agit sur l'atome et n'entraîne la transition $E_n \to E_m$ que dans le cas où sa pulsation coïncide avec $\omega_{mn}=\frac{E_m-E_n}{\hbar}$ ou est très proche de ω_{mn}. Par là on voit se vérifier la condition des fréquences bien connue de Bohr.

Cependant à un certain point de vue le résultat obtenu n'est pas satisfaisant. Soit l'expression (63.9) sous la forme suivante :

$$|c_m|^2=\frac{1}{4\hbar^2}(\mathcal{E}_\omega^0)^2e^2|x_{mn}|^2t^2\left[\frac{\sin\frac{1}{2}(\omega_{mn}-\omega)t}{\frac{1}{2}(\omega_{mn}-\omega)t}\right]^2. \qquad (63.9)$$

On voit que pour des intervalles de temps petits $|c_m|^2$, c'est-à-dire l'expression de la probabilité de la transition durant t secondes, devient proportionnelle au carré du temps et, par suite, la probabilité de transition en l'unité de temps $\frac{d}{dt}|c_m|^2$ est proportionnelle au temps. Ce résultat est en contradiction manifeste avec l'interprétation statistique du processus d'absorption (voir, par exemple, t. I, §§ 99 à 100).

Toutefois ce résultat peu satisfaisant a été obtenu parce qu'on a supposé que l'absorption s'effectuait sous l'action d'un rayonnement rigoureusement monochromatique avec une fréquence déterminée ν (en adoptant l'habitude prise en optique on utilise plus bas la fréquence) et que la transition se réalisait entre des états d'énergies E_m et E_n strictement définies, c'est-à-dire que ν_{mn} également est une fréquence rigoureusement déterminée. Or on a plusieurs fois mentionné que ce cas ne se réalise jamais dans la nature. En réalité les niveaux ont une largeur finie et par suite la raie d'absorption est également de largeur finie, c'est-à-dire représente une bande étroite du spectre continu. Donc pour obtenir une probabilité de transition complète correspondant à toute la largeur de la raie et non pas seulement à son maximum, on doit intégrer l'expression (63.9) suivant les fréquences dans les limites de la largeur de la raie. L'intégration est facilitée par le fait que le second membre de (63.9) présente un maximum très aigu pour $\nu=\nu_{mn}$. On est en droit donc d'élargir l'intervalle d'intégration de $-\infty$ à $+\infty$, et de considérer $\mathcal{E}_\nu^0$ comme une constante :

$$\int_{-\infty}^{+\infty}|c_m|^2\,d\nu=\frac{(\mathcal{E}_\nu^0)^2e^2|x_{mn}|^2}{4\pi^2\hbar^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2\pi(\nu_{mn}-\nu)t}{(\nu_{mn}-\nu)^2}\,d\nu.$$

Introduisant une nouvelle variable $\pi(\nu_{mn}-\nu)t=\xi$ il vient

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |c_m|^2\, d\nu = \frac{(\mathcal{E}_\nu^0)^2 e^2 |x_{mn}|^2}{4\pi\hbar^2}\, t \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2\xi}{\xi^2}\, d\xi.$$

L'intégrale définie qui y entre est connue; elle est égale à π et on obtient finalement

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |c_m|^2\, d\nu = \frac{(\mathcal{E}_\nu^0)^2 e^2 |x_{mn}|^2}{2\hbar^2}\, t. \tag{63.10}$$

On voit que la probabilité de transition complète durant t secondes est proportionnelle au temps et, par suite, la probabilité de transition en l'unité de temps est indépendante du temps comme on s'y attendait.

§ 64. Calcul des coefficients d'Einstein

L'action du champ de l'onde lumineuse sur l'atome peut se manifester, comme on l'a déjà indiqué, de deux manières : l'atome peut soit absorber l'énergie du champ en passant à un état énergétique plus élevé, soit, au contraire, céder de l'énergie au champ en passant à un état inférieur. Dans ce dernier cas on a affaire à une émission forcée (voir t. I, § 99). Or sont également possibles des transitions spontanées dans l'état inférieur qui s'accomplissent sans l'intervention du champ de l'onde lumineuse. Ce genre de transition ne peut s'expliquer dans le seul cadre de la mécanique quantique de l'atome. Du point de vue de cette dernière l'atome se trouvant dans l'état stationnaire avec une énergie déterminée doit s'y maintenir un temps indéfiniment long, car il n'y a pas de raison pour que son énergie varie. Pour expliquer les transitions spontanées il faut faire appel non seulement à la mécanique, mais également aux faits se rapportant aux propriétés du champ radiant et envisager constamment le système composé de l'atome et du champ radiant. Cette théorie précise de la radiation existe *), mais son exposé sort du cadre de ce livre. On se limitera donc à rechercher le lien entre les quantités calculées de $|c_m|^2$ et les probabilités des transitions forcées et spontanées introduites dans la théorie de radiation statistique d'Einstein (voir t. I, §§ 98 à 100).

Rappelons que dans cette théorie sont examinés des atomes en équilibre thermodynamique avec la radiation dans une enceinte close. Si E_m et E_n sont deux niveaux d'énergie tels que $E_m > E_n$ il se produit dans les atomes des transitions aussi bien dans l'un que l'autre sens, c'est-à-dire les transitions

$$E_n \rightharpoonup E_m \quad \text{et} \quad E_m \rightharpoonup E_n.$$

*) Voir, par exemple, W. Heitler, *The Quantum Theory of Radiation*, Oxford, 1954.

Les premières de ces transitions s'accompagnant d'absorption d'énergie du champ ne se réalisent que sous l'action du champ et se caractérisent par le coefficient B_{nm}. Les secondes s'effectuent sous l'action du champ (émission forcée) et spontanément (émission spontanée) et se caractérisent respectivement par les coefficients B_{mn} et A_{mn}. Dans les cas où les niveaux d'énergie sont simples (non dégénérés) entre les trois coefficients B_{nm}, B_{mn} et A_{mn} il existe des relations statistiques

$$B_{nm}=B_{mn}, \quad A_{mn}=\frac{16\pi^2\hbar\nu^3}{c^3}B_{nm} \tag{64.1}$$

(voir t. I, § 100, formules de la page 297 où il faut poser $g_1=g_2=1$).

La radiation dans une enceinte se caractérise par une densité volumique ϱ_ν qui représente la valeur moyenne de la densité de l'énergie d'un champ électromagnétique

$$\varrho_\nu=\frac{1}{8\pi}(\overline{\mathscr{E}_\nu^2}+\overline{\mathscr{H}_\nu^2})=\frac{1}{4\pi}\overline{\mathscr{E}_\nu^2}.$$

Ensuite, par suite de l'isotropie complète de la radiation dans l'enceinte

$$\overline{\mathscr{E}_{\nu x}^2}=\overline{\mathscr{E}_{\nu y}^2}=\overline{\mathscr{E}_{\nu z}^2}=\frac{1}{3}\overline{\mathscr{E}_\nu^2},$$

d'où

$$\varrho_\nu=\frac{3}{4\pi}\overline{\mathscr{E}_{\nu x}^2}. \tag{64.2}$$

Comme

$$\overline{\mathscr{E}_{\nu x}^2}=(\mathscr{E}_{\nu x}^0)^2\overline{\cos^2 2\pi\nu t}=\frac{1}{2}(\mathscr{E}_{\nu x}^0)^2,$$

alors

$$\varrho_\nu=\frac{3}{8\pi}(\mathscr{E}_{\nu x}^0)^2. \tag{64.3}$$

La formule (63.10) donne la probabilité de transition durant t secondes sous l'action de la radiation polarisée suivant l'axe x. Dans le cas d'une radiation non polarisée la probabilité de transition sous l'action de la composante x du champ sera deux fois plus grande :

$$\int_{-\infty}^{+\infty}|c_m|^2\,d\nu=\frac{(\mathscr{E}_{\nu x}^0)^2e^2|x_{mn}|^2}{4\hbar^2}t. \tag{63.10'}$$

Déterminant de (64.3) $(\mathscr{E}_{\nu x}^0)^2$ en fonction de ϱ_ν et portant dans (63.10') on obtient

$$\int_{-\infty}^{+\infty}|c_m|^2\,d\nu=\frac{2\pi e^2}{3\hbar^2}|x_{mn}|^2\varrho_\nu t. \tag{64.4}$$

Pour les probabilités de transition sous l'influence des deux autres composantes du champ on obtient des expressions analogues

$$\frac{2\pi e^2}{3\hbar^2}|y_{mn}|^2\varrho_\nu t \quad \text{et} \quad \frac{2\pi e^2}{3\hbar^2}|z_{mn}|^2\varrho_\nu t. \tag{64.5}$$

Donc la probabilité de transition complète en l'unité de temps sous l'influence d'une radiation non polarisée est égale à

$$\frac{2\pi e^2}{3\hbar^2}(|x_{mn}|^2+|y_{mn}|^2+|z_{mn}|^2)\varrho_\nu$$

ou en introduisant la notation

$$|x_{mn}|^2+|y_{mn}|^2+|z_{mn}|^2=|r_{mn}|^2,$$

il vient

$$\frac{2\pi e^2}{3\hbar^2}|r_{mn}|^2\varrho_\nu \equiv \frac{2\pi}{3\hbar^2}|er_{mn}|^2\varrho_\nu. \tag{64.6}$$

Dans la théorie d'Einstein pour une même probabilité on avait écrit

$$B_{n,m}\varrho_\nu.$$

En s'inspirant de (64.6) on obtient

$$B_{nm}=\frac{2\pi}{3\hbar^2}|er_{mn}|^2, \tag{64.7}$$

où er_{mn} est une expression quantique correspondant au moment dipolaire de la théorie électromagnétique classique de radiation.

Le coefficient B_{nm} caractérise la probabilité de transition en absorption et par suite d'après (64.1) également la probabilité de l'émission forcée. La probabilité de transition d'une émission spontanée ne peut être obtenue sur la base d'un raisonnement analogue pour des raisons exposées au début de ce paragraphe. Toutefois on peut la calculer en considérant que dans un équilibre thermodynamique les coefficients d'Einstein A_{mn} et B_{nm} sont liés par la relation

$$A_{mn}=\frac{16\pi^2\hbar\nu^3}{c^3}B_{nm}.$$

En y portant B_{nm} tiré de la formule (64.7) on trouve

$$A_{mn}=\frac{32\pi^3\nu^3}{3\hbar c^3}|er_{nm}|^2. \tag{64.8}$$

Pour en déduire l'expression de l'énergie de radiation de fréquence ν étendue sur l'élément d'angle solide $d\Omega$ il faut multiplier (64.8) par $2\pi\hbar\nu\frac{d\Omega}{4\pi}$. On obtient ainsi

$$I_{\nu,\Omega}\,d\Omega=\frac{16\pi^3\nu^4}{3c^3}|er_{mn}|^2\,d\Omega. \tag{64.9}$$

Comparons cette expression avec la formule de l'intensité du rayonnement dipolaire de la théorie électromagnétique classique. Au tome I, § 67

on avait obtenu la formule de l'intensité totale du rayonnement dipolaire polarisé qui peut être recopiée en notations de ce paragraphe (en remplaçant la valeur instantanée du moment dipolaire $p_0 \cos 2\pi\nu t$ par er) sous la forme

$$I=\frac{32\pi^4\nu^4}{3c^3}(er)^2.$$

Pour une radiation non polarisée

$$I=\frac{64\pi^4\nu^4}{3c^3}(er)^2.$$

D'où il s'ensuit que l'énergie rayonnée dans les limites de l'angle solide $d\Omega$ est égale à

$$I\frac{d\Omega}{4\pi}=\frac{16\pi^3\nu^4}{3c^3}(er)^2\,d\Omega. \qquad (64.10)$$

Comparant cette formule avec (64.9) on voit que leur seule différence réside dans ce qu'au lieu du moment dipolaire (er) entrant dans (64.10) dans (64.9) figure l'élément de matrice associé du moment dipolaire er_{nm}.

§ 65. Règles de sélection

En vertu du principe de combinaison spectroscopique la fréquence de toute raie spectrale (en émission et en absorption) peut être représentée comme une différence de termes

$$\nu_{jk}=T_j-T_k.$$

Comme il a été rappelé au § 61 la réciproque n'a pas lieu en général : toute combinaison de termes ne donne pas obligatoirement une fréquence correspondant à une raie spectrale réellement observée. L'analyse empirique du spectre a montré que dans la majorité des cas agissent des « règles de sélection singulières » : ne sont possibles, c'est-à-dire correspondant aux raies réellement observées, qu'un nombre limité de transitions; toutes les autres transitions sont « interdites », c'est-à-dire que les raies conditionnées par ces transitions « interdites » ne s'observent pas en règle générale.

La mécanique quantique montre que ces règles de sélection sont la conséquence naturelle des propriétés des fonctions d'ondes. En effet, dans le paragraphe précédent on a vu que le système se trouvant dans l'état stationnaire s'y maintiendrait un temps indéfiniment long s'il n'était pas soumis à l'action des perturbations extérieures. Or, dans la pratique tout système est fréquemment soumis à l'action des champs électromagnétiques qui constituent justement les perturbations provoquant les transitions possibles entre les états stationnaires. La théorie de ces transitions a été développée au § 63 où on a montré que les transitions peuvent se produire avec des probabilités déterminées si l'élément de matrice du moment dipolaire composé de fonctions d'ondes de ces états est différent de zéro, c'est-à-dire si

$$er_{jk}\equiv\langle\psi_j|er|\psi_k\rangle\neq 0.$$

Il apparaît en réalité que pour des combinaisons de plusieurs états cet élément de matrice est égal à zéro et, par suite, la transition entre ces états est justement celle qui est « interdite », c'est-à-dire que sa probabilité sera égale à zéro. Ce n'est que dans des cas déterminés que l'élément de matrice devient différent de zéro et, alors, il y a possibilité de transition entre les états. Ces transitions sont dites permises, quant à la quantité er_{jk}, elle est appelée moment dipolaire de transition. Les conditions de la possibilité des transitions s'expriment dans ces cas au moyen des critères déterminés imposés aux variations des nombres quantiques. Ce type de limitations imposées aux nombres quantiques des états initial et final et dont le remplissement rend possibles les transitions est appelé règles de sélection. Ainsi donc, les conditions obtenues de façon exclusivement empirique de possibilité de transition reçurent en mécanique quantique une base théorique.

En qualité d'exemple on établira les règles de sélection pour l'oscillateur harmonique linéaire et pour un électron se trouvant dans un champ de forces central.

a) *Règles de sélection pour un oscillateur harmonique linéaire*

Le moment dipolaire d'un oscillateur harmonique linéaire est égal à ex si les oscillations s'effectuent le long d'une droite Ox relativement à un centre de forces situé à l'origine des coordonnées. Comme e est une grandeur constante, pour trouver la probabilité de transition dans ce cas il suffit de calculer l'élément de matrice

$$x_{nm}=\langle\psi_n|x|\psi_m\rangle=\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_n^*x\psi_m\,dx. \tag{65.1}$$

Les fonctions propres de l'oscillateur harmonique sont comme on l'a vu au tome I, § 159 :

$$\psi_n=N_ne^{-\xi^2/2}H_n(\xi). \tag{65.2}$$

N_n est ici le facteur de normalisation, ξ est lié à x par la relation $\xi=\sqrt{\alpha}x$ et H_n est le polynôme de Tchébychev-Hermite de n-ième degré. Les fonctions ψ_n sont dans (65.1) orthonormées, leurs valeurs étant déterminées en fait par des polynômes de Tchébychev-Hermite correspondant à l'indice n. Or les polynômes successifs de Tchébychev-Hermite sont liés entre eux par la formule de récurrence

$$xH_m=mH_{m-1}+\frac{1}{2}H_{m+1},$$

d'où on tire

$$H_nxH_m=mH_nH_{m-1}+\frac{1}{2}H_nH_{m+1}. \tag{65.3}$$

Si on tient compte de l'orthonormalité des fonctions propres de l'oscillateur, alors de la confrontation des formules (65.1) et (65.3) il se dégage immédiate-

ment que les intégrales auxquelles se réduisent les éléments de matrice x_{nm} sont nulles pour toutes les valeurs de n et m à l'exception des cas où

$$m=n\pm 1.$$

Il en découle que les transitions ne peuvent avoir lieu que pour $\Delta n=\pm 1$, c'est-à-dire que les transitions permises sont du type

$$n\to n+1 \quad \text{ou} \quad n\to n-1.$$

Le premier cas correspond à l'absorption, le second, à l'émission. Mais comme l'énergie de l'oscillateur harmonique linéaire est liée à sa pulsation ω_0 par la formule

$$E_n=\hbar\omega_0\left(n+\frac{1}{2}\right),$$

alors suivant la condition des pulsations de Bohr

$$\omega_{nm}=\frac{E_n-E_m}{\hbar}=\Delta n\hbar\omega_0\frac{1}{\hbar}=\pm\omega_0.$$

En rapprochant tout ce qui a été dit on obtient la règle de sélection suivante : dans un oscillateur harmonique linéaire les transitions ne peuvent avoir lieu qu'entre des états voisins et la pulsation émise ou absorbée est égale à la pulsation classique ω_0.

b) *Electron dans un champ de forces central*

Montrons maintenant que pour une radiation dipolaire de l'électron se mouvant dans un champ de forces central (par exemple, dans le champ coulombien du noyau) il existe deux règles de sélection importantes. L'une d'elles régit les transitions liées aux variations du nombre quantique l et se ramène à l'autorisation des transitions pour lesquelles Δl varie de $+1$ ou de -1 :

$$\Delta l=\pm 1. \tag{65.4}$$

La seconde se rapporte au nombre quantique m : il apparaît que les transitions possibles sont uniquement celles pour lesquelles les variations de m vérifient la condition

$$\Delta m=\pm 1 \quad \text{ou} \quad 0. \tag{65.5}$$

La déduction consistera dans la démonstration de ce que la probabilité de transition suivant les formules (64.2) et (64.8) est égale à zéro dans tous les cas à l'exception de ceux qui vérifient les exigences (65.4) et (65.5).

Ecrivons pour commodité les éléments de matrice des coordonnées :

$$x_{jk}=\int\psi_j^*x\psi_k\,d\tau, \quad y_{jk}=\int\psi_j^*y\psi_k\,d\tau, \quad z_{jk}=\int\psi_j^*z\psi_k\,d\tau. \tag{65.6}$$

Afin de dégager la règle de sélection pour les nombres quantiques l et m examinons le modèle dans lequel les fonctions propres dépendent seulement des angles ϑ et φ (voir § 55). Ce modèle est représenté par une particule gravitant autour d'un centre immobile en restant toujours à la même distance

de ce dernier (rotateur). Les fonctions propres de ce problème sont fournies au tableau I de la page 187. On les écrira sous leur forme générale

$$\psi = e^{im\varphi} P_l^m.$$

Les polynômes notés par le symbole P_l^m constituent dans le tableau I des polynômes dépendant de ϑ et entrant dans les fonctions propres du carré du moment cinétique. Ils sont étudiés dans la théorie des fonctions sphériques et portent le nom de polynômes de Legendre associés.

Vu la symétrie du problème il est logique de passer des coordonnées cartésiennes aux coordonnées sphériques; comme dans ce cas le rayon vecteur **r** reste toujours le même, on peut le poser égal à l'unité. Dans ce cas

$$x = \cos\varphi \sin\vartheta, \quad y = \sin\varphi \sin\vartheta, \quad z = \cos\vartheta, \quad d\tau = \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi.$$

Supposons que dans les états caractérisés par les indices j et k les nombres quantiques soient respectivement l, m et l', m'. Recopions maintenant les éléments de matrice (65.6) en coordonnées sphériques en y portant au lieu de ψ_j et ψ_k leurs expressions explicites et en substituant à $\cos\varphi$ et $\sin\varphi$ leurs expressions au moyen des fonctions exponentielles :

$$\cos\varphi = \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2}, \quad \sin\varphi = \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i};$$

il vient :

$$\left.\begin{aligned} x_{jk} &= \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} (e^{i(m'-m+1)\varphi} + e^{i(m'-m-1)\varphi}) \, d\varphi \int_0^{\pi} P_l^m P_{l'}^{m'} \sin^2\vartheta \, d\vartheta, \\ y_{jk} &= \frac{1}{2i} \int_0^{2\pi} (e^{i(m'-m+1)\varphi} - e^{i(m'-m-1)\varphi}) \, d\varphi \int_0^{\pi} P_l^m P_{l'}^{m'} \sin^2\vartheta \, d\vartheta, \\ z_{jk} &= \int_0^{2\pi} e^{i(m'-m)\varphi} \, d\varphi \int_0^{\pi} P_l^m P_{l'}^{m'} \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta. \end{aligned}\right\} \qquad (65.7)$$

Cherchons d'abord les règles de sélection pour m. Dans ce dessein examinons avant tout z_{jk}. Il est évident que l'intégrale

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m'-m)\varphi} \, d\varphi$$

n'est pas nulle uniquement pour $m' = m$. On obtient ainsi la première règle de sélection

$$\Delta m = 0.$$

De façon analogue dans les expressions de x_{jk} et de y_{jk} les intégrales

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m'-m+1)\varphi} \, d\varphi \quad \text{et} \quad \int_0^{2\pi} e^{i(m'-m-1)\varphi} \, d\varphi$$

ne sont pas nulles uniquement pour $m'-m=\mp 1$. Cela donne la seconde règle de sélection pour m

$$\Delta m=\pm 1.$$

La déduction de la règle de sélection pour l se limitera à l'examen de z_{jk} où il faut, comme il a été mentionné, poser $m'=m$. L'intégrale en ϑ sera alors écrite sous la forme

$$\int_0^{\pi} \cos\vartheta P_l^m(\cos\vartheta) P_{l'}^{m'}(\cos\vartheta) \sin\vartheta\, d\vartheta; \tag{65.8}$$

si on introduit une nouvelle variable $x=\cos\vartheta$, cette intégrale prend la forme

$$\int_{-1}^{+1} x P_l^m(x) P_{l'}^{m'}(x)\, dx.$$

Dans la théorie des fonctions sphériques*) on démontre la formule de récurrence suivante pour la suite de fonctions P_l^m, P_{l-1}^m, P_{l+1}^m :

$$xP_l^m(x)=\frac{l+m}{2l+1} P_{l-1}^m+\frac{l-m+1}{2l+1} P_{l+1}^m.$$

En tenant compte de l'orthogonalité des fonctions de Legendre P_l^m on voit que l'intégrale (65.8) n'est pas nulle uniquement à la condition que $l'=l\pm 1$. Cela donne la règle de sélection pour l

$$\Delta l=\pm 1.$$

On ne fournira pas la démonstration de ce que la même règle de sélection a lieu pour x_{jk} et y_{jk} en renvoyant ceux qui s'y intéresseront aux cours spéciaux de mécanique quantique.

Outre les règles de sélection on peut également déduire des formules (65.7) des règles de polarisation. Posons que $m'=m$ (transition $\Delta m=0$); dans ce cas $z_{jk}\neq 0$, alors que $x_{jk}=y_{jk}=0$. Cela signifie que les transitions $\Delta m=0$ doivent s'accompagner de rayonnement linéairement polarisé avec des oscillations suivant l'axe z. Or si $\Delta m=m'-m\pm 1$, alors $z_{jk}=0$, mais x_{jk} et y_{jk} sont différents de zéro. Pour $\Delta m=+1$ on obtient de (65.7)

$$x_{jk}=\frac{1}{2}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} P_l^m P_{l'}^{m+1} \sin^2\vartheta\, d\vartheta,$$

$$y_{jk}=\frac{1}{2i}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} P_l^m P_{l'}^{m+1} \sin^2\vartheta\, d\vartheta=-\frac{i}{2}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} P_l^m P_{l'}^{m+1} \sin^2\vartheta\, d\vartheta.$$

*) Voir, par exemple, V. Smirnov, *Cours de mathématiques supérieures*, t. III, 2e partie, ch. VI, Éditions Mir, Moscou, 1972 (traduit du russe).

Ainsi donc, y_{jk} se distingue de x_{jk} par le facteur $-i$. Cela signifie que les oscillations des projections suivant les axes y et x diffèrent de phase de $\pi/2$. De façon analogue, pour $\Delta m=-1$ les oscillations des projections diffèrent de phase de $-\pi/2$. Donc les transitions $\Delta m=\pm 1$ doivent s'accompagner de rayonnement de polarisation circulaire droite ou gauche.

Au cas d'atomes hydrogénoïdes (problème de Kepler) les fonctions propres prennent la forme (voir § 59, tabl. III)

$$\psi_{n,l,m}=R_{n,l}(r)e^{im\varphi}P_l^m(\cos\vartheta).$$

En accord avec cette formule les éléments de matrice seront représentés par des produits des intégrales (65.7) par les intégrales de la forme

$$\int R_{n'l'}(r)rR_{nl}(r)r^2\,dr. \tag{65.9}$$

Les intégrales (65.7) aboutiront de nouveau aux règles de sélection pour l et m ($\Delta l=\pm 1$, $\Delta m=0,\pm 1$) qui jouent ainsi également pour les électrons dans un champ coulombien. Quant aux intégrales (65.9), elles sont, comme le montrent les calculs *) au cas où la règle de sélection $\Delta l=\pm 1$ est remplie, différentes de zéro pour toute valeur de la différence $n'-n=\Delta n$. Donc les règles de sélection ne s'appliquent pas au nombre quantique principal : il peut varier d'un nombre quelconque d'unités.

Remarquons en conclusion que les règles de sélection établies plus haut ne se vérifient rigoureusement que pour une radiation du dipôle électrique. En effet, l'élément de matrice dont dépend la probabilité de transition a la forme

$$D_{mn}=ex_{mn}=\int\psi_m^*ex\psi_n\,dx.$$

Comme il a été déjà montré cet élément de matrice n'est autre chose que le moment dipolaire ex dont on a pris en quelque sorte la moyenne entre les états ψ_m et ψ_n. La probabilité de transition s'est donc réduite à cet élément de matrice, car au cours de l'étude de l'action de l'onde lumineuse sur l'atome on a négligé le retard de cheminement le long de l'atome (voir le début du § 63). Au cas de spectres optiques quand la longueur d'onde est de beaucoup supérieure aux dimensions de l'atome cette abstraction du retard est justifiée. Car en réalité dans les spectres optiques, comme on le verra plus bas, les règles de sélection établies plus haut pour les nombres quantiques l et m se justifient dans la majorité des cas. Il y a toutefois des exceptions. Ainsi, par exemple, dans les spectres des métaux alcalins on observe des raies peu intenses constituant des combinaisons de termes s et d (voir fig. 32), c'est-à-dire résultant des transitions avec modification du nombre quantique l de deux unités. L'apparition de telles raies « interdites » s'explique par le fait que la probabilité de transition dans une théorie rigoureuse s'exprime par une somme de termes

*) Voir, par exemple, V. Fok, *Eléments de mécanique quantique*, p. 132 et suiv. (en russe).

dont seul le premier correspond à la radiation dipolaire; le second, ainsi que les suivants, correspondent à la radiation de systèmes de charges beaucoup plus complexes, des quadrupôles et de multipôles supérieurs (voir l'Annexe III). Ces termes décroissent rapidement en grandeur et, par suite, la probabilité de transitions associées aux transitions quadrupolaires (pour lesquelles, en particulier, sont permises les transitions avec modification de $\Delta l=2$) est de beaucoup (de l'ordre de 10^5 à 10^6) inférieure à la probabilité des transitions dipolaires. Cela explique la faible intensité des raies « interdites ». Au cas du spectre de rayons X quand la longueur d'onde est de 10^3 à 10^4 fois inférieure à la longueur des ondes optiques le rôle du retard devient, en conséquence, plus grand. Le calcul montre que dans ce cas la probabilité des transitions quadrupolaires, surtout pour les atomes lourds, est de 10^3 à 10^4 fois supérieure que pour les spectres optiques. C'est ce qui explique le fait que les raies interdites se rencontrent beaucoup plus fréquemment dans les spectres de rayons X.

Pour une plus ample information sur les raies interdites voir les §§ 105 et 106.

c) *Rôle de la parité des états. Règle de Laporte*

Au § 30 on a vu qu'en mécanique quantique un rôle important est joué par la symétrie des états appelée parité : si dans un système agissent des forces d'interaction entre les particules et des forces centrales dont le centre coïncide avec l'origine des coordonnées, les états stationnaires se décrivent par des fonctions coordonnées paires ou impaires. Dans ce cas se vérifie la loi de conservation de parité : si au moment initial l'état est décrit par une fonction paire (ou impaire), dans tous les autres processus se déroulant dans le système la fonction d'onde reste paire (ou impaire). Au § 30 on a vu également que cette propriété est liée à la symétrie entre la droite et la gauche.

Notons que le produit de deux fonctions paires ou de deux fonctions impaires est une fonction paire et le produit d'une fonction paire par une fonction impaire est une fonction impaire. Il est manifeste que cette parité ou imparité du produit de plusieurs fonctions s'établit suivant la même règle que celle du signe du produit de nombres positifs et négatifs.

Etablissons maintenant la parité de l'état de la particule possédant un moment cinétique déterminé l. La transformation par inversion (§ 30) se ramène au changement des coordonnées x, y, z en $-x$, $-y$, $-z$. Il lui correspond une transformation de coordonnées polaires

$$r \to r, \quad \theta \to \pi - \theta, \quad \varphi \to \pi + \varphi.$$

Les fonctions propres de la particule de moment cinétique l sont données au tableau I de la page 187. D'après ce tableau il est aisé de vérifier que la transformation par inversion multiplie la fonction propre par $(-1)^l$ et cela indépendamment de m. Il s'ensuit que les fonctions propres de l'état de la particule de moment cinétique pair sont paires et de moment cinétique impair sont impaires.

Examinons maintenant les règles de sélection. On a vu au début de ce paragraphe que l'interdiction de la transition avec une modification quelconque des nombres quantiques se déduisait de l'égalité à zéro de l'élément de matrice. Ce dernier a toujours la forme d'une intégrale sur tout l'espace

$$\int f(\mathbf{r})\, d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz f(x, y, z).$$

Cette intégrale sera égale à zéro si $f(x, y, z)$ est une fonction impaire. Pour s'en assurer procédons au changement de variables $x \to -x$, $y \to -y$, $z \to -z$. Ce changement modifie les signes des différentielles, mais ces modifications se compensent par l'inversion des limites d'intégration. En outre, par suite de l'imparité de la fonction f elle acquiert le signe moins de sorte que toute l'intégrale se trouve multipliée par -1. Toutefois le changement de variables ne peut modifier la valeur de l'intégrale, donc

$$\int f(\mathbf{r})\, d\tau = -\int f(\mathbf{r})\, d\tau.$$

Mais cette égalité n'est possible qu'au cas où l'intégrale est nulle.

L'élément de matrice du moment dipolaire est égal à

$$er_{mn} = \int er\psi_m^* \psi_n \, d\tau.$$

Or er est une fonction impaire. Donc l'élément de matrice n'est différent de zéro qu'au cas où le produit $\psi_m^* \psi_n$ est également une fonction impaire, c'est-à-dire que ψ_m et ψ_n doivent posséder une parité différente : l'une doit être paire et l'autre impaire. De toute manière donc la transition dipolaire entre deux états pairs et deux états impairs est interdite. Puisque la parité de l'état est définie par la parité du moment cinétique, on peut affirmer immédiatement que dans une radiation dipolaire, les transitions avec $\Delta l = 0$ ou $\Delta l = \pm 2$ sont interdites.

Dans l'élément de matrice de la transition quadrupolaire

$$eQ_{mn} = \int \psi_m^* (eQ) \psi_n \, d\tau.$$

eQ dépend quadratiquement des coordonnées, c'est-à-dire est une fonction coordonnée paire. Donc pour la parité de la fonction sous le signe d'intégration il faut que ψ_m et ψ_n soient toutes les deux paires ou impaires. C'est pourquoi les transitions avec $\Delta l = 0, \pm 2$ sont ici permises et les transitions avec $\Delta l = \pm 1$ sont interdites. Tous les termes peuvent être rangés en deux groupes, pairs et impairs. Le terme sera pair si la somme arithmétique des nombres quantiques l_i des électrons isolés (ou, en général, des particules formant un système) est un nombre pair ou impair si la somme arithmétique des nombres l_i est impaire.

Comme la parité des termes se définit par la somme arithmétique des nombres quantiques l_i de tous les électrons de l'atome, elle dépend aussi

bien des nombres quantiques des électrons isolés que de leur nombre total. Pour des électrons isolés sont pairs les états avec $l=0, 2, 4, \ldots$ (électrons $s, d, g, \ldots$) et impairs les états avec $l=1, 3, 5, \ldots$ (électrons $p, f, h, \ldots$). D'ailleurs le terme peut être pair si certains des électrons se trouvent dans des états impairs mais leur nombre est pair. En définitive on peut formuler la règle de sélection de nature générale dite de Laporte : *les transitions dipolaires sont possibles entre des termes pairs et impairs et interdites pour des combinaisons de termes de même parité. Les transitions quadrupolaires, au contraire, sont permises pour des transitions entre des termes de même parité et interdites aux transitions entre des termes de parité différente.*

§ 66. Magnéton de Bohr

Passons maintenant à l'examen de l'influence du champ magnétique sur les niveaux d'énergie et les spectres d'émission des atomes et commençons par le calcul du moment magnétique de l'atome. En électrodynamique le moment magnétique du courant circulaire s'exprime au moyen de l'intensité du courant et de l'aire qu'il contourne (voir, par exemple, t. I, § 76). L'intensité du courant créé par le mouvement de l'électron s'évalue tout simplement comme le produit $\varrho v \sigma$ où ϱ est la densité de la charge, v sa vitesse et σ la section du courant. Si on a affaire à un électron dans un champ de forces central, son orbite du point de vue de la physique classique (et de même de la théorie de Bohr) est un cercle ou une ellipse en parcourant lesquels l'électron crée un courant fermé dont l'intensité peut être aisément calculée en connaissant la vitesse de l'électron.

En mécanique quantique la situation est plus compliquée, car on y doit tenir compte de la densité moyenne de la charge électrique $e\psi^*\psi$ diffusée dans tout l'espace et de la valeur moyenne du courant obtenue comme le produit de la charge e par le courant de probabilité s. Puisqu'on a affaire à une distribution spatiale de la charge il nous faut calculer non pas le courant linéaire mais le courant volumique et, par conséquent, il faut auparavant donner l'expression du courant de probabilité volumique. Pour un mouvement unidimensionnel le courant de probabilité, comme on l'a vu au § 23, est *)

$$s_x=\frac{\hbar}{2\mu i}\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\right). \tag{66.1}$$

Dans le cas d'un courant spatial il faut encore fournir deux composantes du vecteur s qui par suite de la symétrie ont une forme analogue

$$\left.\begin{aligned} s_y&=\frac{\hbar}{2\mu i}\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial y}-\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial y}\right),\\ s_z&=\frac{\hbar}{2\mu i}\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial z}-\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial z}\right);\end{aligned}\right\} \tag{66.2}$$

*) Ici et dans la suite quand dans les formules figureront simultanément la masse et le nombre quantique magnétique m on désignera la masse par la lettre μ.

notant que $\partial\Psi/\partial x$, $\partial\Psi/\partial y$, $\partial\Psi/\partial z$ sont des composantes du gradient de la fonction scalaire Ψ, on peut écrire l'expression pour le courant de probabilité sous forme vectorielle

$$s=\frac{\hbar}{2\mu i}(\Psi^*\operatorname{grad}\Psi-\Psi\operatorname{grad}\Psi^*). \tag{66.3}$$

Il est particulièrement commode d'utiliser sous cette forme la formule de la densité de courant, car on n'est pas lié dans cette expression avec un système de référence et on peut choisir le système dans lequel le calcul s'effectue le plus aisément. En particulier, dans le cas du champ de forces central il est le plus commode d'utiliser le système de coordonnées sphériques r, ϑ, φ, dans lequel les composantes du gradient sont

$$\operatorname{grad}_r=\frac{\partial}{\partial r},\quad \operatorname{grad}_\vartheta=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\vartheta},\quad \operatorname{grad}_\varphi=\frac{1}{r\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\varphi}. \tag{66.4}$$

Les fonctions propres dans le cas du champ de forces central, comme on l'a vu (§ 59), peuvent être représentées sous la forme du produit de trois fonctions

$$\psi(r,\vartheta,\varphi)=R(r)\cdot\Theta(\vartheta)\cdot e^{im\varphi}.$$

De l'expression de la densité de courant il découle que dans les cas où Ψ est une fonction réelle de la coordonnée, la composante de la densité de courant est égale pour cette coordonnée à zéro. Dans le cas considéré $R(r)$ et $\Theta(\vartheta)$ s'expriment justement au moyen des fonctions réelles (voir § 59) et, par suite, les composantes du courant n'existent plus pour ces coordonnées; il ne reste donc que la composante de la coordonnée φ. Cela signifie qu'on n'observe de courant ni suivant des rayons, ni suivant les méridiens, le courant ne circulant que suivant les latitudes comme si on avait, en quelque sorte, affaire à une rotation autour de l'axe vertical.

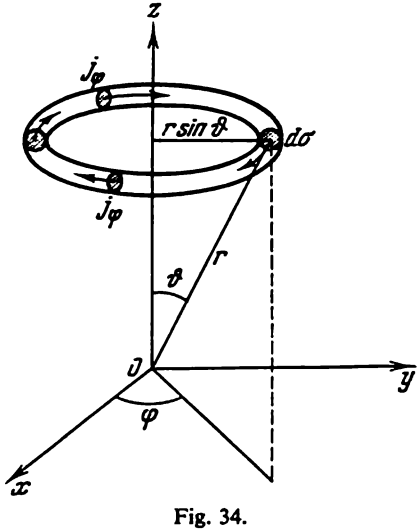


Fig. 34.

Le moment magnétique du courant circulaire est égal à l'intensité du courant en unités électromagnétiques multipliée par l'aire contournée. Pour le calcul du moment magnétique du courant volumique procédons de la façon suivante : calculons d'abord le moment magnétique du tube élémentaire du courant parcourant le cercle de latitude ϑ à la distance r du centre (fig. 34), puis intégrons sur tout le volume, c'est-à-dire sur tous les tubes semblables. L'intensité du courant (en unités électromagnétiques) dans le tube de courant mentionné est égale

à $j_\varphi d\sigma$ où j_φ est la composante de la densité de courant en latitude et $d\sigma$ l'aire de la section du tube de courant. Or

$$j_\varphi = \frac{e}{c} s_\varphi = \frac{e}{c} \cdot \frac{\hbar}{2\mu i} (\psi^* \operatorname{grad}_\varphi \psi - \psi \operatorname{grad}_\varphi \psi^*).$$

Le calcul donne avant tout *)

$$\psi^* \operatorname{grad}_\varphi \psi = R\Theta e^{-im\varphi} \cdot \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} (R\Theta e^{im\varphi}) = \frac{im}{r \sin \vartheta} \psi^* \psi$$

et de façon analogue

$$\psi \operatorname{grad} \psi^* = -\frac{im}{r \sin \vartheta} \psi^* \psi,$$

de sorte que

$$j_\varphi = m \frac{e\hbar}{\mu c} \frac{\psi^* \psi}{r \sin \vartheta}.$$

L'intensité du courant sera donc

$$J_\varphi = j_\varphi \, d\sigma = m \frac{e\hbar}{\mu c} \frac{\psi^* \psi \, d\sigma}{r \sin \vartheta}.$$

Pour évaluer le moment magnétique du tube de courant il faut multiplier cette expression par l'aire contournée, c'est-à-dire par $\pi(r \sin \vartheta)^2$ (voir fig. 34) :

$$dM = J_\varphi \pi (r \sin \vartheta)^2 = m \frac{e\hbar}{\mu c} \psi^* \psi \pi r \sin \vartheta \, d\sigma = m \frac{e\hbar}{2\mu c} \psi^* \psi (2\pi r \sin \vartheta \, d\sigma).$$

Mais le produit $(2\pi r \sin \vartheta \, d\sigma)$ de la longueur de la circonférence du « tube de courant » par sa section est évidemment le volume de ce « tube ». Par suite, l'intégration sur tous les tubes possibles est équivalente à l'intégration du produit $\psi^* \psi$ sur tout l'espace. Une telle intégrale du fait de la normalisation de ψ est égale à l'unité. Ainsi on trouve finalement pour le moment magnétique du courant volumique étendu à tout l'espace

$$M = m \frac{e\hbar}{2\mu c}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{66.5}$$

Le facteur

$$M_0 = \frac{e\hbar}{2\mu c} \tag{66.6}$$

est composé de constantes universelles; donc il est lui-même une constante. On a obtenu un résultat important : le moment magnétique est égal au produit du nombre entier m par la constante M_0 :

$$M = m M_0.$$

*) Le calcul vectoriel en coordonnées sphériques est donné dans tout cours d'analyse vectorielle. Par exemple, dans N. Kotchine, *Calcul vectoriel et éléments de calcul tensoriel*, Ed. de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S., 1938, § 18 (en russe).

Cela signifie que de même que toute charge est un multiple entier de la charge de l'électron, le moment magnétique de l'électron dans un champ de forces central est un multiple entier de l'unité universelle du moment magnétique M_0. Cette unité quantique du moment magnétique est appelée *magnéton de Bohr*. On utilise également le magnéton de Bohr M_0 multiplié par le nombre d'Avogadro $N=6{,}02\cdot10^{23}$. Cette unité macroscopique du moment magnétique est désignée par M_B. Elle est égale à

$$M_B=NM_0=N\cdot\frac{e}{\mu c}\cdot\frac{\hbar}{2}=6{,}02\cdot10^{23}\cdot1{,}760\cdot10^{7}\cdot\frac{1{,}054\cdot10^{-27}}{2}=5585 \text{ gauss}\cdot\text{s}^{-1}.$$

Cherchons de même une relation importante pour la suite du moment magnétique au moment cinétique mécanique. Pour cela remarquons que puisqu'en fait on a évalué la projection du moment magnétique sur l'axe z (moment du courant circulaire spatial par rapport à l'axe z) il faut pour le moment cinétique prendre également sa composante z, c'est-à-dire

$$L_z=m\hbar. \tag{66.7}$$

De (66.5) et (66.7) on tire

$$\frac{M}{L_z}=\frac{e}{2\mu c}, \tag{66.8}$$

c'est-à-dire le rapport du moment magnétique au moment mécanique est égal à la même quantité $e/2\mu c$ qu'on avait déjà trouvée au tome I, § 76 sur la base des considérations s'appuyant sur la physique classique.

§ 67. Théorie de l'effet Zeeman normal

Au tome I, §§ 77, 78 on avait examiné la théorie classique de l'effet Zeeman. Rappelons qu'en 1896 P. Zeeman découvrit l'influence du champ magnétique sur les raies spectrales, phénomène qu'avait cherché en vain à la fin de sa vie Faraday. En vertu de la théorie développée par H. Lorentz l'observation dans la direction perpendiculaire au champ magnétique dans lequel se trouve un atome rayonnant ou absorbant permet de voir la scission de la raie spectrale en trois composantes

$$\omega_0+\frac{e}{2\mu c}\mathcal{H},\quad \omega_0,\quad \omega_0-\frac{e}{2\mu c}\mathcal{H},$$

les deux composantes extérieures étant circulairement polarisées (décalage vers le rouge dans la polarisation droite et vers le violet dans la polarisation gauche), quant à la composante centrale, sa polarisation est linéaire.

Cette théorie fut développée par Lorentz en rapport avec l'observation de Zeeman qui plaça un chalumeau avec une flamme à sodium entre les pôles d'un électro-aimant et constata que si on formait un champ suffisamment intense la raie D s'élargissait, les bords de cette raie élargie devenant polarisés comme on l'a indiqué plus haut. Ainsi donc, Zeeman n'avait pas observé la scission des raies; l'essentiel était que les bords de la raie élargie

se polarisaient en accord avec la théorie classique. Si Zeeman avait utilisé un champ beaucoup plus intense et un appareillage spectroscopique de pouvoir de résolution plus élevé, il aurait observé dans le cas du sodium une scission, mais la figure en serait plus compliquée que celle du simple triplet prédit par Lorentz.

Il apparut dans la suite que certains atomes (on indiquera plus bas lesquels) produisaient en fait dans le champ magnétique le triplet de Lorentz. Mais plus souvent on observe un phénomène beaucoup plus complexe. Néanmoins pour des raisons historiques le triplet simple a été appelé effet Zeeman normal et la figure complexe effet anomal. Dans cet effet anomal on a découvert des régularités remarquables et comme la théorie classique est incapable de les expliquer il est naturel de s'attendre à ce que l'explication viendra de la mécanique quantique.

Voyons les résultats auxquels aboutit l'application de la mécanique quantique sous la forme utilisée jusque-là, c'est-à-dire sans faire appel à des hypothèses complémentaires. Résolvons le problème du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène ou de l'atome hydrogénoïde dans un champ magnétique en utilisant l'équation de Schrödinger *).

Pour cela on doit avant tout compléter l'équation de Schrödinger par des termes décrivant l'action du champ magnétique. Supposons que le champ magnétique soit constant dans le temps. Comme il est connu les forces agissant dans le champ magnétique sur la charge électrique en mouvement possèdent des propriétés particulières : elles sont perpendiculaires à la direction du mouvement de la particule chargée et, par suite, n'accomplissent aucun travail. Donc dans un champ magnétique constant l'énergie se conserve. Comme il a été montré au t. I, § 62, pour tenir compte de l'influence du champ magnétique il suffit d'effectuer dans l'hamiltonien la substitution

$$\mathbf{p} \to \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A},$$

où $\mathbf{p}$ est l'impulsion ordinaire de la particule, $\mathbf{A}$ le potentiel vecteur du champ magnétique. Ainsi donc, dans le cas considéré la fonction de Hamilton classique aura la forme [formule (62.14) du tome I]

$$H = \frac{1}{2\mu}\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + U. \tag{67.1}$$

De cet hamiltonien classique passons à l'opérateur de Hamilton quantique en se conformant à la règle habituelle, c'est-à-dire en remplaçant les grandeurs usuelles par des opérateurs suivant le schéma

$$\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \to \frac{\hbar}{i}\operatorname{grad} - \frac{e}{c}\mathbf{A},$$

*) Une analyse détaillée de ce cas ainsi que d'autres cas possibles est donnée dans le livre de A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, Vieweg, Braunschweig, 1949.

ou en composantes

$$p_x - \frac{e}{c} A_x \to \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{e}{c} A_x,$$

$$p_y - \frac{e}{c} A_y \to \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} - \frac{e}{c} A_y,$$

$$p_z - \frac{e}{c} A_z \to \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} - \frac{e}{c} A_z.$$

Ainsi de (67.1) on passe à l'hamiltonien quantique

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\left[\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} - \frac{e}{c}A_x\right)^2 + \left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y} - \frac{e}{c}A_y\right)^2 + \left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z} - \frac{e}{c}A_z\right)^2\right] + U.$$

Appliquant cet opérateur à toute fonction Ψ et ouvrant soigneusement les parenthèses, compte tenu de la non-commutativité des opérateurs correspondants, on obtient

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi + U\Psi - \frac{1}{2\mu}\frac{\hbar}{i}\frac{e}{c}\left(\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}\right)\Psi -$$

$$-\frac{1}{2\mu} 2\frac{\hbar}{i}\frac{e}{c}\left(A_x\frac{\partial}{\partial x} + A_y\frac{\partial}{\partial y} + A_z\frac{\partial}{\partial z}\right)\Psi + \frac{e^2}{2\mu c^2}(A_x^2 + A_y^2 + A_z^2)\Psi =$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\Psi - \frac{e\hbar}{i\mu c}\mathbf{A}\,\mathrm{grad}\,\Psi + U\Psi - \frac{e\hbar}{2i\mu c}(\mathrm{div}\,\mathbf{A})\Psi + \frac{e^2}{2\mu c^2}A^2\Psi.$$

Comme l'action du champ magnétique est faible par rapport à celle exercée par le champ électrique, dans le cas de champ faible le terme qui renferme le carré du vecteur potentiel $\frac{e^2}{2\mu c^2}A^2$ peut être négligé. En outre, utilisant l'arbitraire de la détermination du vecteur potentiel (voir t. I, p. 188) on peut toujours le choisir de manière que soit remplie la condition $\mathrm{div}\,\mathbf{A} = 0$.

On aboutit donc à l'hamiltonien final suivant pour une particule se mouvant dans le champ magnétique :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{e\hbar}{i\mu c}\mathbf{A}\,\mathrm{grad} + U. \tag{67.2}$$

C'est pourquoi l'équation de Schrödinger prend dans ce cas la forme

$$\Delta\Psi + \frac{2e}{i\hbar c}(\mathbf{A}\,\mathrm{grad}\,\Psi) + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - U)\Psi = 0. \tag{67.3}$$

Comparée à l'équation de Schrödinger en l'absence du champ magnétique elle contient un terme supplémentaire

$$\frac{2e}{i\hbar c}(\mathbf{A}\,\mathrm{grad}\,\Psi)$$

qui tient justement compte de l'action exercée par le champ magnétique sur la particule.

Montrons maintenant que de l'équation de Schrödinger (67.3), généralisée au cas de présence du champ magnétique, on peut déduire aisément la

théorie de l'effet Zeeman. Voyons le cas concret de l'atome d'hydrogène ou de l'atome hydrogénoïde (un noyau immobile et un électron) et supposons que le champ magnétique dans lequel se trouve un tel atome soit uniforme, égal en grandeur à $\mathcal{H}$ et dirigé suivant l'axe z.

Il est aisé de s'assurer que ce champ se déduit du vecteur potentiel $\mathbf{A}$ dont les composantes sont égales à

$$A_x=-\frac{1}{2}\mathcal{H}y, \quad A_y=\frac{1}{2}\mathcal{H}x, \quad A_z=0.$$

En effet, tenant compte de ce que $\mathcal{H}=\operatorname{rot}\mathbf{A}$ il vient

$$\mathcal{H}_x=\operatorname{rot}_x\mathbf{A}=\frac{\partial A_z}{\partial y}-\frac{\partial A_y}{\partial z}=0,$$

$$\mathcal{H}_y=\operatorname{rot}_y\mathbf{A}=\frac{\partial A_x}{\partial z}-\frac{\partial A_z}{\partial x}=0,$$

$$\mathcal{H}_z=\operatorname{rot}_z\mathbf{A}=\frac{\partial A_y}{\partial x}-\frac{\partial A_x}{\partial y}=\frac{1}{2}\mathcal{H}+\frac{1}{2}\mathcal{H}=\mathcal{H}.$$

Cela pris en considération, on obtient pour le terme supplémentaire décrivant l'influence du champ magnétique dans l'équation de Schrödinger (67.3) :

$$\mathbf{A}\operatorname{grad}\Psi=A_x\frac{\partial\Psi}{\partial x}+A_y\frac{\partial\Psi}{\partial y}+A_z\frac{\partial\Psi}{\partial z}=\frac{1}{2}\mathcal{H}\left(x\frac{\partial\Psi}{\partial y}-y\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right)=\frac{1}{2}\mathcal{H}\frac{\partial\Psi}{\partial\varphi},$$

où, en passant à la dernière forme d'écriture, sont utilisés les résultats du § 51. L'équation de Schrödinger (67.3) prend maintenant la forme

$$\Delta\Psi-\frac{ie}{\hbar c}\mathcal{H}\frac{\partial\Psi}{\partial\varphi}+\frac{2\mu}{\hbar^2}(E-U)\Psi=0. \tag{67.4}$$

Puisqu'on a affaire à un mouvement dans le champ de forces central, la solution de cette équation sera cherchée comme au § 59 sous la forme du produit de trois fonctions : $R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi)$. De plus, il est de même évident que comme dans le cas de symétrie sphérique dans le cas de symétrie axiale du champ la fonction $\Phi(\varphi)$ doit avoir la forme*) $e^{im\varphi}$ de sorte que $\Psi=R\Theta e^{im\varphi}$.

Dans ce cas

$$\frac{\partial\Psi}{\partial\varphi}=imR\Theta e^{im\varphi}=im\Psi.$$

Ensuite

$$-\frac{ie}{\hbar c}\mathcal{H}\frac{\partial\Psi}{\partial\varphi}=m\frac{e\mathcal{H}}{\hbar c}\Psi,$$

*) La suite montrera que le facteur $e^{im\varphi}$ doit obligatoirement être complexe et ne peut être remplacé par cos $m\varphi$ ou sin $m\varphi$. C'est un exemple de ce que Ψ est par sa nature une fonction complexe.

et l'équation (67.4) après le groupement de tous les termes multipliés par Ψ prend la forme

$$\Delta\Psi+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+m\frac{e\hbar}{2\mu c}\mathcal{H}-U\right)\Psi=0. \tag{67.5}$$

Notant

$$E+m\frac{e\hbar}{2\mu c}\mathcal{H}=E', \tag{67.6}$$

récrivons l'équation (67.5) sous la forme

$$\Delta\Psi+\frac{2\mu}{\hbar^2}(E'-U)\Psi=0. \tag{67.7}$$

Dans le cas de l'atome hydrogénoïde $U=-\frac{Ze^2}{r}$ et l'équation (67.7) coïncide avec l'équation de Schrödinger qu'on avait résolue au § 59. Sa solution conduit à une série de valeurs propres de l'énergie $E'_1, E'_2, \ldots$ $\ldots, E'_k, \ldots$ Mais en vertu de (67.6)

$$E_k=E'_k-m\frac{e\hbar}{2\mu c}\mathcal{H}. \tag{67.8}$$

Les valeurs propres de l'énergie E_k en présence du champ magnétique se distinguent, comme on le voit, des valeurs propres E'_k en l'absence du champ magnétique par le terme supplémentaire $-m\frac{e\hbar}{2\mu c}\mathcal{H}$. Mais comme m peut prendre toutes les valeurs entières entre $-l$ et $+l$, chacun des niveaux d'énergie E'_k qui sont simples en l'absence du champ magnétique se scinde dans le champ magnétique en $2l+1$ sous-niveaux. Quant aux fonctions propres, elles restent inchangées comme s'il n'y avait pas de champ magnétique. On peut donc affirmer qu'avec le champ magnétique la dégénérescence est levée par rapport au nombre quantique m: $2l+1$ sous-niveaux coïncidants se déplacent relativement l'un à l'autre de manière que les distances entre les sous-niveaux voisins deviennent égales à $\frac{e\hbar}{2\mu c}\mathcal{H}$. Cette distance est, comme on le voit, proportionnelle à l'intensité du champ magnétique et ne dépend pas des nombres quantiques n et l.

Les pulsations des raies spectrales seront, par conséquent, dans le champ magnétique égales à

$$\omega=\frac{E_k-E_i}{\hbar}=\frac{E'_k-E'_i}{\hbar}-\Delta m\frac{e}{2\mu c}\mathcal{H}=\omega_0-\Delta m\frac{e}{2\mu c}\mathcal{H}, \tag{67.9}$$

où ω_0 est la pulsation en l'absence du champ magnétique. Tenant compte des règles de sélection pour le nombre quantique magnétique (§ 65) d'après lesquelles $\Delta m=0, \pm 1$ on obtient le résultat suivant : dans le champ magnétique $\mathcal{H}$ chaque raie spectrale de pulsation ω_0 se trouve divisée en trois raies de pulsations

$$\omega_0+\frac{e}{2\mu c}\mathcal{H}, \quad \omega_0, \quad \omega_0-\frac{e}{2\mu c}\mathcal{H}.$$

Mais c'est bien le triplet simple de Lorentz déjà connu de la théorie classique (t. I, §§ 77, 78).

Ainsi donc, l'équation de Schrödinger pour l'atome dans un champ magnétique ne fournit absolument rien de nouveau par rapport à la théorie classique. Mais on a déjà mentionné que le triplet simple de Lorentz ne s'obtient que dans des cas particuliers bien déterminés. En général, on ne l'obtient que pour des champs magnétiques intenses et dans des champs faibles que pour des raies singulets. Par exemple, pour l'atome d'hydrogène se trouvant dans un champ magnétique faible le nombre de composantes est tout autre et les valeurs de $\Delta\omega$ tout en étant liées par des relations simples avec la décomposition de Lorentz, en général, ne coïncident pas avec celle-ci. La raison de cette divergence avec l'expérience réside dans le fait que l'équation de Schrödinger ne tient pas compte d'une propriété importante de l'électron : l'existence pour l'électron des moments cinétique et magnétique propres. Ces propriétés seront étudiées dans le chapitre suivant où sera exposée la théorie de l'effet Zeeman anomal ou complexe (qui se rencontre dans la réalité le plus souvent et n'est appelé anomal que pour des raisons historiques).

CHAPITRE VII

SPIN

§ 68. Hypothèse de l'électron tournant

A la fin du chapitre précédent on a montré que l'application de l'équation de Schrödinger à l'atome se trouvant dans un champ magnétique fournit le triplet normal de Lorentz et par suite ne permet pas d'expliquer les cas complexes de décomposition (effet anomal). Mais cette difficulté est de nature plus générale.

Dans les §§ 60, 61 on a étudié les spectres des atomes univalents et montré que la multiplicité des séries observées dans ces spectres s'explique par la levée de la dégénérescence relativement au nombre quantique azimutal l : les niveaux d'énergie caractérisés par un même nombre quantique n et des nombres quantiques l différents, c'est-à-dire les niveaux qui coïncident dans les atomes hydrogénoïdes (voir § 59), sont distincts dans les atomes des métaux alcalins. Par suite, chaque terme de Balmer R/n^2 se décompose en un nombre de termes correspondant aux nombres de valeurs différentes de l pour un n donné, c'est-à-dire en n termes différents (les valeurs possibles de l étant 0, 1, ..., $n-1$). Donc pour $n=1$ on a un terme $1s$, pour $n=2$, deux termes différents $2s$ et $2p$, pour $n=3$, trois termes différents $3s$, $3p$, $3d$, etc. Le nombre de ces termes est suffisant pour expliquer l'origine de la série principale, des deux séries fine et diffuse et de la série fondamentale, autrement dit de toutes les séries des atomes à un électron de valence. Par cette voie on peut expliquer pourquoi, par exemple, dans le spectre du lithium il existe des séries différentes $2s-mp$ et $2p-ms$, alors que dans les spectres des atomes hydrogénoïdes ces deux combinaisons de termes donneraient une même série, celle de Balmer (cf. fig. 26 et fig. 31).

Il apparaît, toutefois, que ce nombre de termes, suffisant pour expliquer en gros les séries spectrales, ne l'est pas pour l'interprétation de la structure de leurs raies dite fine. Il est bien connu, par exemple, que la tête de bande de la série principale de sodium (raie jaune D) constitue un doublet dont les composantes sont séparées par une distance d'environ 6 Å (5889,953 Å et 5895,930 Å). Des doublets semblables sont représentés par les raies des séries principales des atomes de tous les métaux alcalins, la distance entre les composantes du doublet croissant dans ce cas rapidement avec l'élévation du numéro atomique en atteignant pour le césium ($Z=55$) la valeur de 422 Å. Dans le cas d'une série fine la structure se complique quelque peu, car en plus de deux raies plus intenses du doublet il s'y ajoute un petit

complément donnant en définitive un doublet dit complexe. Or les doublets simples aussi bien que complexes se prêtent à l'interprétation si on admet que les niveaux s sont uniques et les niveaux $p, d, f, \ldots$, doubles, de sorte que pour Na on a non pas un niveau $3p$, mais deux : $3p_1$ et $3p_2$, pour Cs, au lieu du seul niveau $6p$, deux niveaux $6p_1$ et $6p_2$, etc. (voir fig. 32 et 33). Mais quelle est l'origine de ce dédoublement? A cette question l'équation de Schrödinger ne peut répondre. Si on y ajoute les difficultés liées à l'effet Zeeman complexe (« anomal ») et une série d'autres phénomènes dont on parlera plus bas, alors on aboutit à tout un ensemble de faits dont l'explication exige de nouvelles bases.

Il est maintenant difficile de se représenter les difficultés engendrées par toutes ces situations contradictoires. On a supposé, par exemple, que le dédoublement des termes des atomes de métaux alcalins était dû à ce que la carcasse de l'atome (noyau plus $Z-1$ électrons) conservait, d'une manière quelconque, un moment orbital non nul. Pauli a, toutefois, montré que cette hypothèse entrait en contradiction brutale avec la structure en couches adoptée alors pour les atomes à électrons multiples. Selon cette conception, développée par Bohr, dans les atomes à électrons multiples ces derniers constituent autour du noyau une série de couches fermées, c'est-à-dire de couches ne pouvant accepter de nouveaux électrons. L'analyse de ce modèle réalisée par Pauli montra que les deux moments, mécanique et magnétique, d'une semblable couche fermée devaient être égaux à zéro et, comme pour les atomes des métaux alcalins tous les électrons à l'exception de l'électron optique, faiblement connecté constituent justement des couches fermées, il découlait, selon Pauli, que les moments mécanique et magnétique de tout l'atome restant devaient également être nuls.

Pour sortir de cette impasse Pauli formula, de façon prudente et assez confuse, une nouvelle hypothèse d'après laquelle la « structure en doublets des spectres des métaux alcalins de même que la dérogation au théorème de Larmor*) sont le résultat de la nature duale des propriétés quantiques de l'électron qui ne se prête pas à une interprétation classique ». Il faut souligner ici qu'en attribuant le dédoublement des niveaux au lieu du reste atomique aux propriétés de l'électron, Pauli ne faisait intervenir aucun nouveau modèle cinématique. Et même il soulignait de façon particulièrement énergique qu'on a ici affaire à une dualité ne possédant aucune correspondance dans le modèle classique équivalent.

Ainsi donc, l'hypothèse de Pauli se réduisait en fait à la description de l'état de l'électron au moyen de l'introduction formelle d'un nombre quantique supplémentaire et partant à l'opposition à l'état de l'électron en l'absence de dégénérescence de quatre nombres quantiques au lieu de trois.

Dans le développement de cette hypothèse un coup de pouce essentiel fut effectué par les physiciens hollandais Uehlenbeck et Goudsmit qui

*) La dérogation au théorème de Larmor se manifeste par l'apparition de l'effet Zeeman anomal à la place du triplet normal de Lorentz.

remplacèrent la formulation confuse de « la nature duale » par une représentation parlante de la rotation de l'électron autour de son propre axe. Cette propriété constamment attachée à l'électron au même titre que sa charge ou sa masse est dénommée dans toutes les langues par le mot anglais court de « spin » désignant quelque chose qui tourne et noté par la lettre S. Cette notation s'est établie fortement, mais elle n'est pas très commode, car la même lettre est utilisée pour la désignation des termes s.

Pour expliquer les faits observés on fut obligé d'attribuer au spin des propriétés fort surprenantes. Selon les lois générales de la mécanique quantique (voir §§ 53 à 56) le moment mécanique du spin s'exprime au moyen du nombre quantique s par la formule $S=\sqrt{s(s+1)}\hbar$, quant à sa projection sur l'axe elle peut prendre $2s+1$ valeurs distinctes. Mais comme dans le cas considéré il s'agit d'expliquer au moyen de ce nombre quantique s la décomposition de chaque niveau en deux et seulement deux sous-niveaux, $2s+1=2$, par suite, $s=1/2$. Il faut donc attribuer au nombre quantique s non pas une valeur entière mais la valeur de 1/2.

Il s'ensuit que la valeur propre du moment mécanique intrinsèque est $\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}\hbar=\sqrt{\frac{3}{4}}\hbar$, quant à sa projection sur tout axe elle peut prendre les valeurs de $+\frac{1}{2}\hbar$ et de $-\frac{1}{2}\hbar$. C'est pour la première fois qu'on se trouve en présence d'une telle variable dynamique dont le jeu de valeurs propres se réduit à deux nombres.

Toutefois, la singularité de la propriété examinée de l'électron n'est pas par là épuisée. Comme on l'a dit, en plus du moment mécanique on assigne à l'électron également un moment magnétique. Au § 66 on a vu qu'entre les moments orbitaux mécanique et magnétique il devait exister la relation

$$M_L=\frac{e}{2\mu c}L_z \tag{68.1}$$

(on entend sous L_z la composante z du moment cinétique). Pour $L_z=1\cdot\hbar$ le moment magnétique est égal à un magnéton de Bohr $e\hbar/2\mu c$. Si la relation (68.1) avait lieu aussi pour le spin, son moment magnétique serait égal à la moitié du magnéton de Bohr. Or l'ensemble des faits expérimentaux montre d'une façon univoque que le moment magnétique intrinsèque de l'électron est égal à un magnéton de Bohr entier, de sorte que pour le spin au lieu de (68.1) on a la relation

$$M_S=2\frac{e}{2\mu c}S_z. \tag{68.2}$$

Donc pour le spin le rapport du moment magnétique au moment mécanique (rapport dit gyromagnétique) est égal au double du rapport des mêmes grandeurs pour le moment orbital.

L'hypothèse du spin a aussitôt permis l'explication simple d'un grand nombre de faits. En particulier, la dualité des termes des atomes à un seul électron de valence est devenue très compréhensible. Dans les états caractérisés par le nombre quantique l différent de zéro (termes $p, d, f, \ldots$) l'atome

possède, en effet, un moment cinétique orbital non nul; ce moment mécanique entraîne un certain moment magnétique, c'est-à-dire définit un champ magnétique. En vertu de la quantification spatiale le moment intrinsèque de l'électron s'oriente relativement à ce champ magnétique de manière que sa projection sur la direction du champ soit $+\frac{1}{2}\hbar$ ou $-\frac{1}{2}\hbar$. Par suite à partir d'un seul niveau, par exemple, du niveau p, se dégagent deux niveaux aux projections du moment cinétique soit $\left(1+\frac{1}{2}\right)\hbar=\frac{3}{2}\hbar$, soit $\left(1-\frac{1}{2}\right)\hbar=$ $=\frac{1}{2}\hbar$. Cela ne se réalise cependant pas pour les termes s, car dans l'état s le moment mécanique et, par conséquent, le moment magnétique de l'atome sont nuls et il n'existe pas de directions relativement auxquelles le moment du spin aurait pu s'orienter. C'est justement la raison pour laquelle les termes s sont simples, alors que les termes p, d, ... sont doubles.

En conclusion citons un extrait très instructif du discours de Uehlenbeck prononcé à l'occasion de l'occupation à Leyde de la chaire de Lorentz*). Uehlenbeck décrit comment a été découverte et rendue publique l'hypothèse du spin de la façon suivante : « On a eu cette idée avec Goudsmit en étudiant l'article de Pauli où était formulé le célèbre principe d'exclusion**) et à l'électron étaient pour la première fois assignés quatre nombres quantiques. La déduction de Pauli était plutôt formelle; il n'attachait aucune vision parlante à son hypothèse. Elle nous semblait une énigme. On s'était fait à l'idée qu'à chaque nombre quantique correspond un degré de liberté et d'autre part, étant habitué à l'électron punctiforme qui manifestement ne possédait que trois degrés de liberté, on ne pouvait imaginer comment lui assigner un quatrième nombre quantique. Il ne pouvait être admis qu'au cas où l'électron était assimilé à une petite sphère capable de tourner sur elle-même ...

Un peu plus tard on découvrit dans l'étude d'Abragam (sur laquelle attira notre attention Ehrenfest) que le facteur 2 dans le moment magnétique d'une sphère en rotation à charge superficielle pouvait être interprété classiquement. Cela nous donna du courage, mais notre enthousiasme se refroidit fortement quand on s'aperçut que la vitesse de rotation à la surface de l'électron devait de plusieurs fois dépasser celle de la lumière! Je me souviens que les principaux arguments nous vinrent à l'esprit dans l'après-midi de la fin de septembre de 1925. On était bouleversé mais l'intention ne nous vint jamais de publier quoi que ce soit. Tout cela paraissait si mal fondé et si audacieux qu'il nous semblait qu'une erreur s'y dissimulait, de plus Bohr, Heisenberg et Pauli dont l'autorité était si grande n'avaient jamais supposé quelque chose de semblable. Mais on a évidemment tout rapporté à Ehren-

*) Cet extrait est tiré de l'intéressant article de Van der Waerden publié en russe dans le recueil consacré à Pauli sous le titre *Physique théorique du XX^e siècle*, M., 1962.

**) Il s'agit du principe, dit de Pauli, qui constitue les fondements de la théorie contemporaine de la classification des éléments de Mendeleïev. Ce principe sera exposé au chapitre suivant.

fest. Il s'y est intéressé aussitôt surtout je crois à cause du caractère parlant de l'hypothèse très proche de sa manière de voir les choses et il attira notre attention sur quelques points... et déclara enfin que cela est soit très important, soit une complète absurdité et qu'on devait écrire une brève lettre à la « Naturwissenschaften »*). En outre Ehrenfest nous conseilla de discuter notre hypothèse avec Lorentz. Cette discussion montra une fois de plus que l'idée de l'électron tournant, si elle était prise au sérieux, se heurtait à de grandes difficultés. Par exemple, l'énergie magnétique de l'électron devait être si grande que sa masse, en application du principe de l'équivalence, devait dépasser la masse du proton, ou si on adoptait la valeur connue de la masse, ses dimensions devaient surpasser celles de l'atome! L'une comme l'autre paraissait absurde. On décida donc avec Goudsmit qu'il serait peut être raisonnable de s'abstenir de procéder à quelque publication. Mais quand on communiqua notre décision à Ehrenfest il nous répondit : « J'ai déjà envoyé votre lettre à la publication et vous êtes tous les deux siffisamment jeunes pour pouvoir commettre des bêtises »**).

Il découle de tout ceci que l'hypothèse de l'électron tournant malgré sa simplicité et la grande tentation de l'appliquer à l'électron rencontre sur son chemin de grandes difficultés. Néanmoins cette conception a non seulement résolu toutes les difficultés rencontrées à cette époque par la spectroscopie, mais pu être également confirmée par les expériences directes ayant décelé les propriétés gyroscopiques de l'électron. Ceux qui s'intéresseront à cette histoire attrayante et compliquée de l'hypothèse de l'électron tournant trouveront une information exhaustive sur cette question dans le recueil d'articles dédié à V. Pauli et intitulé « Physique théorique du XX^{e} siècle », M., 1962.

§ 69. Expérience de Stern-Gerlach

Voyons comment on peut directement s'assurer de l'existence du spin et du moment magnétique de l'électron. Il est évident que pour cela il est nécessaire de soumettre l'électron à l'action d'un champ magnétique extérieur. Les atomes qui conviennent le mieux à ce dessein sont les atomes d'hydrogène et des éléments du premier groupe de la classification périodique. L'atome d'hydrogène contient un électron lié au proton dont la masse est presque de 2000 fois plus grande que celle de l'électron. Les atomes du

*) L'hebdomadaire *Naturwissenschaften* publiait sous la rubrique « correspondance reçue par la rédaction » de brèves communications des auteurs sur les travaux jugés par eux importants.

**) Pour se conformer à la vérité historique il est nécessaire de souligner que l'idée de l'électron tournant a été avancée plusieurs fois antérieurement aux travaux de Uehlenbeck et Goudsmit. C'est ainsi que déjà en 1921 A. Compton attira l'attention sur le fait que les traces de certains électrons dans la chambre de Wilson rappellent les trajectoires des projectiles tournants et attacha à électron un moment cinétique intrinsèque pour expliquer l'effet Zeeman anomal. Mais cette hypothèse ne fut pas acceptée et, partant, oubliée. Plus tard en 1925 elle fut reprise par Kroning dans une discussion orale avec Pauli, mais fut énergiquement refutée par ce dernier.

premier groupe de la classification périodique ont une masse encore plus grande et de plus (de même que l'atome d'hydrogène) possèdent la propriété favorable suivante pour l'expérience qui nous intéresse : leurs états non excités appartiennent au type d'états s et partant le moment orbital des atomes non excités est égal à zéro. Si donc l'expérience montre que ces atomes possèdent tout de même des moments mécanique et magnétique, l'existence de l'un comme de l'autre doit être attribuée aux propriétés de l'électron de valence lui-même.

Supposons maintenant que le faisceau d'atomes de l'un des éléments mentionnés traverse un champ magnétique. Si, toutefois, ce champ est homogène, on ne décèlera rien de cette manière : un champ homogène n'agit sur un dipôle magnétique que par un couple de forces et, par suite, ne fait que l'orienter. Or cette orientation ne peut être détectée. En effet, soit un faisceau d'atomes traversant un champ perpendiculairement à sa direction. Il est évident que seule l'orientation des atomes ne modifiera pas la configuration du faisceau. Pour provoquer la décomposition du faisceau le champ doit être inhomogène. Si, en outre, l'inhomogénéité du champ se manifeste déjà tout au long de la longueur du dipôle, ses pôles seront alors soumis à l'action de forces inégales et il en résultera une force qui déplacera le dipôle dans l'une ou l'autre direction. La grandeur de cette force est fonction du moment magnétique comme de l'inhomogénéité du champ. Cette dernière est précisément égale à ($\mathbf{M}$ grad $\mathcal{H}$) et partant la composante z de la force qu'on désignera simplement par F sera égale à *)

$$F=M_x\frac{\partial\mathcal{H}_z}{\partial x}+M_y\frac{\partial\mathcal{H}_z}{\partial y}+M_z\frac{\partial\mathcal{H}_z}{\partial z}.$$

Mais en outre les atomes seront soumis également à un couple qui tendra à donner aux dipôles atomiques la direction du champ. Or comme ces dipôles sont en même temps des toupies il se manifestera un mouvement de précession relativement à la direction du champ (voir t. I, § 76). Si le champ est dirigé suivant l'axe z, du fait de cette précession les projections de $\mathbf{M}$ sur les axes x et y prendront des valeurs soit positives soit négatives et en moyenne $\bar{M}_x=\bar{M}_y=0$. La projection sur l'axe z restera, par contre, constante et en conséquence la valeur moyenne de la force agissant sur le dipôle sera

$$F=M_z\frac{\partial\mathcal{H}_z}{\partial z},$$

c'est-à-dire que la force sera proportionnelle à la composante z du moment magnétique et à l'inhomogénéité du champ $\partial\mathcal{H}_z/\partial z$. Mais la composante z du moment magnétique est proportionnelle à la composante z du moment mécanique, or cette dernière ne peut posséder qu'un nombre limité de valeurs discrètes. En conséquence après la traversée du champ le faisceau se décomposera en un nombre de sous-faisceaux égal au nombre de valeurs

*) Voir par exemple Abragam-Becker, *Theorie der Elektrizität*, Bd. 1.

possibles de L_z et si l'on dispose perpendiculairement au faisceau une plaque sur laquelle se déposeront les atomes du faisceau, il devra alors apparaître sur la plaque plusieurs bandes fines.

Cette expérience fut pour la première fois entreprise par Kapitsa et Semenov et indépendamment d'eux réalisée par Stern et Gerlach de la façon suivante. Dans un récipient où un vide poussé est maintenu on disposait un four *K* (fig. 35) à l'intérieur duquel était placée une boule d'argent. Lors du chauffage du four l'argent se vaporisait et des atomes s'échappaient par l'ouverture du four dans toutes les directions possibles à des vitesses thermiques de l'ordre de plusieurs centaines de mètres par seconde. Plusieurs fentes *BB* délimitaient un étroit faisceau parallèle d'atomes d'argent qui traversait un champ magnétique inhomogène entre les pôles d'un électro-aimant *SN* et frappait une plaque *PP* où on pouvait distinguer la trace des atomes déposés. La grande difficulté de l'expérience résidait dans la création d'un champ suffisamment inhomogène pour que cette inhomogénéité soit ressentie sur toute l'étendue de la section d'un atome, c'est-à-dire sur une distance de l'ordre de 10^{-8} cm. On a réussi à créer cette inhomogénéité par un choix approprié de la forme des pièces polaires.

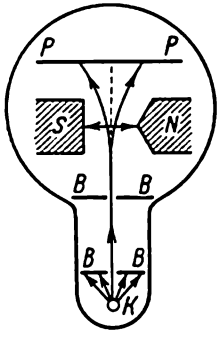


Fig. 35. Schéma de l'expérience de Stern-Gerlach

L'expérience montée pour la première fois avec de l'argent fut par la suite refaite avec des atomes d'autres substances. C'est ainsi que, par exemple, sur la figure 36 sont présentés les résultats de l'expérience avec le lithium et sur la figure 37 avec l'hydrogène atomique. Ce dernier cas est particulièrement intéressant, car l'hydrogène constitue le système le plus simple à un seul électron.

L'expérience montra que dans le cas de l'hydrogène, de l'argent et des métaux alcalins on voit apparaître *deux* bandes étroites disposées symétriquement par rapport à celle obtenue en l'absence de champ. Cela confirme le fait qu'en traversant le champ le faisceau se décompose en deux sous-faisceaux déviés identiquement dans des directions opposées, c'est-à-dire que L_z en présence du champ peut prendre deux valeurs égales en grandeur mais de signe contraire. Pour interpréter de façon correcte ce résultat il faut se rappeler que les atomes d'hydrogène, de lithium et d'argent sont dans leur état énergétique inférieur, dans l'état *s*, de sorte qu'en l'absence du spin on n'aurait pas dû obtenir la séparation du faisceau. La décomposition observée est due à ce qu'à côté du moment orbital, caractérisé par le nombre quantique *l*, *l'électron possède également un moment intrinsèque, le moment du spin.* Le fait que pour $l=0$ on obtient deux et non pas trois ou un nombre supérieur de bandes étroites indique directement que la projection du spin sur la direction du champ ne peut posséder que *deux valeurs.* Ensuite, à partir de la grandeur de l'écart, de l'intensité du champ, du degré de son inhomogénéité et des données géométriques on peut évaluer la grandeur

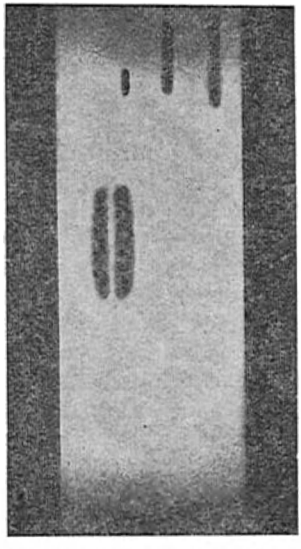


Fig. 36. Résultats de l'expérience de Stern-Gerlach avec le lithium

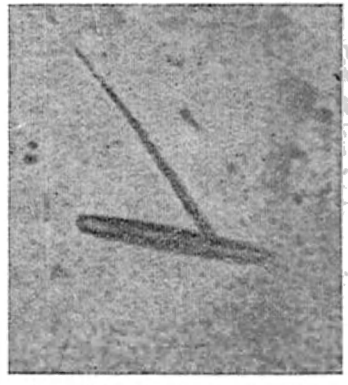


Fig. 37. Résultats de l'expérience de Stern-Gerlach avec l'hydrogène

du moment magnétique de l'atome. Ce calcul à été réalisé et on a obtenu pour M une quantité égale à un magnéton de Bohr. Il est vrai que dans les conditions de l'expérience ce résultat a été obtenu avec une précision assez faible (erreur d'environ 10%), mais, toutefois, suffisante pour aboutir à une conclusion certaine.

L'expérience de Stern-Gerlach avec d'autres expériences peu nombreuses peut être rangée parmi les expériences fondamentales de la physique atomique, car elle permet de dégager une des propriétés les plus importantes de la matière.

§ 70. Effets magnéto-mécaniques

L'existence du spin de l'électron ainsi que ses propriétés surprenantes découlent également en qualité de conséquences d'autres expériences déjà anciennes sur des phénomènes dits magnéto-mécaniques. Au nombre de ces expériences appartient, en premier lieu, l'expérience bien connue d'Einstein et de Haase. A l'intérieur d'un solénoïde en fil de fer est suspendu par un fil fin suivant son axe un échantillon cylindrique de diamètre d'environ 0,03 cm et de longueur de 10 cm (fig. 38). En qualité d'échantillon on a analysé soit des substances ferromagnétiques (le fer par exemple), soit des sels paramagnétiques. Si on fait passer à travers cette bobine un courant suffisamment intense, l'échantillon devient aimanté. Cela signifie que ses aimants élémentaires se disposent suivant les lignes de forces du champ. Si maintenant on modifie le sens du courant, la tige inversera son aimantation.

Mais pour cela ses aimants élémentaires doivent tourner de 180°, mais comme ils sont en même temps des toupies (du fait de la révolution rapide des électrons) cette rotation doit s'accompagner de la variation du moment cinétique total du système, ce qui est impossible. Par suite, pour compenser le moment cinétique la tige doit subir une rotation de sens inverse et le fil s'enrouler. Cet effet est évidemment très faible. Mais pour l'augmenter on a fait appel à la résonance : la bobine était traversée par un courant alternatif dont la fréquence était choisie de la sorte qu'elle coïncide avec la fréquence propre des oscillations de torsion du cylindre suspendu. Dans ces conditions on réussissait à observer des effets non seulement avec des substances ferromagnétiques, mais également, quoique très faibles, avec des sels paramagnétiques. On pouvait déterminer directement de l'expérience le rapport du moment magnétique des aimants élémentaires de l'échantillon à leur moment mécanique. Ce rapport est égal en somme à

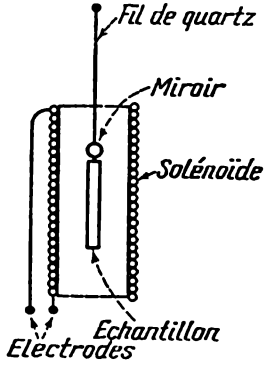


Fig. 38. Expérience d'Einstein et de Haase

$$\frac{M}{L} = g\frac{e}{2\mu c}.$$

Si les aimants élémentaires étaient liés au moment orbital, on aurait $g=1$. Mais en réalité il se révéla que $g=2$.

Barnett réalisa une expérience inverse : il mettait en rotation rapide des tiges en fer et, par suite des propriétés gyroscopiques des aimants élémentaires, obtenait leur orientation et une aimantation de la tige et dans une rotation en sens inverse, une inversion d'aimantation. Ces expériences ont également donné un rapport des moments mécanique et magnétique deux fois plus grand que celui auquel on s'attendait.

L'explication de ces anomalies ne fut possible qu'après la découverte du spin de l'électron. Elles montrent que les aimants élémentaires ne sont pas les orbites circulaires des électrons, mais que ce sont les électrons eux-mêmes par suite de leur nature, qui sont en même temps des aimants élémentaires et des petites toupies.

Notons en passant que les propriétés du spin ne sont pas particulières aux électrons. D'après les données contemporaines à côté de l'électron le spin se manifeste également pour les protons, neutrons et les autres particules élémentaires.

§ 71. Mécanique quantique de l'électron doué du spin

Les expériences décrites aux paragraphes précédents montrent de façon convaincante l'existence des moments intrinsèques, c'est-à-dire indépendant de son mouvement, mécanique (spin) et magnétique de l'électron. Une question se pose comment faut-il bâtir la mécanique quantique pour que

ces propriétés y soient incluses. Les propriétés du spin sont, comme on l'a vu, très singulières, elles sont purement quantiques et elles ne possèdent pas d'analogues classiques. Cette circonstance exige l'introduction de notions et de paramètres en principe nouveaux ou de nouvelles méthodes mathématiques, surtout parce que le spin est une manifestation de propriétés de particules élémentaires, reflétant leurs mouvements intimes qui dans le cas considéré sont décrits de façon fort imparfaite et inconséquente dans la vision corpusculaire d'une rotation autour de son propre axe. Si, par contre, on essaye d'utiliser dans la vision ondulatoire l'analogie avec la polarisation de la lumière, on voit également surgir des difficultés, car pour la description de la polarisation des ondes électromagnétiques il faut que soient définies deux projections sur des axes mutuellement perpendiculaires, or l'état de spin se caractérise dans le cas général par la superposition de deux projections sur deux directions directement opposées (le spin « vers le haut » et le spin « vers le bas »).

Pauli montra de quelle façon on peut introduire le spin dans l'appareil mathématique de la mécanique quantique non relativiste si on ne se propose pas d'expliquer son origine en se limitant à accepter son existence et ses propriétés comme des données expérimentales. La clause mécanique quantique « non relativiste », c'est-à-dire n'obéissant pas à la théorie de la relativité restreinte, est ici nécessaire du fait de l'existence d'une mécanique quantique relativiste de l'électron dans laquelle de l'équation d'onde du premier ordre établie par Dirac les propriétés du spin se dégagent automatiquement quoique de façon tout à fait formelle. Cette dernière circonstance est naturelle, puisque le spin, comme on l'a souligné, est une propriété essentiellement quantique n'ayant pas d'analogue classique. On ne s'arrêtera pas, toutefois, sur la théorie de Dirac, car elle sort du cadre du livre consacré à la mécanique quantique non relativiste. Quant à la théorie de Pauli dont il s'agira dans ce paragraphe, elle fournit des résultats satisfaisants pour des phénomènes où les vitesses ne sont pas trop grandes.

En mécanique quantique le comportement de la particule se décrit à l'aide de la fonction d'onde Ψ et des variables dynamiques. La fonction d'onde de l'électron dans la théorie de Schrödinger dépend de trois coordonnées et du temps : $\Psi=\Psi(x, y, z, t)$. Mais l'état de l'électron à spin donné se définit encore par un paramètre, projection du spin, qui peut prendre une des deux valeurs, $+\frac{1}{2}\hbar$ ou $-\frac{1}{2}\hbar$ et qui doit être d'une façon ou d'une autre introduit dans la fonction d'onde. Ce paramètre est justement la caractéristique de la dualité quantique décrite comme un spin. De ce qui vient d'être dit il s'ensuit que la fonction Ψ de l'électron avec spin doit en fait se représenter par un ensemble de deux fonctions indépendantes Ψ_+ et Ψ_- des coordonnées et du temps qu'il est commode d'écrire sous forme de matrice colonne :

$$\Psi=\begin{pmatrix}\Psi_+(x, y, z, t)\\ \Psi_-(x, y, z, t)\end{pmatrix}.$$

Si seule la fonction Ψ_+ est différente de zéro, alors elle est censée représenter l'électron dont la projection du spin possède une orientation positive sur l'axe considéré, si, au contraire, seule la fonction Ψ_- est différente de zéro, la projection du spin est orientée dans le sens opposé. Dans le cas général la fonction Ψ décrit la superposition de ces deux états. Au lieu du procédé indiqué de description de l'état de l'électron on peut utiliser une seule fonction, mais alors il doit y figurer, à côté des trois coordonnées spatiales x, y, z, une quatrième variable indépendante, la « coordonnée de spin » s, qui peut prendre deux valeurs $+1$ et -1 suivant l'orientation du spin.

On a donc indiqué le mode de description des *états* de l'électron avec spin. Mais pour l'exposé complet de la mécanique quantique de l'électron à côté de la fonction d'onde bivalente Ψ il faut introduire une nouvelle *variable dynamique*, le vecteur spin S avec ses projections sur les axes cartésiens S_x, S_y, S_z. Ce vecteur est le moment cinétique intrinsèque de l'électron. Il lui faut associer un opérateur agissant sur la variable de spin s ou, ce qui revient au même, sur les composantes Ψ_+ et Ψ_- de la fonction d'onde totale Ψ, cet opérateur ne devant pas influer sur les coordonnées spatiales et le temps. Bref, l'opérateur dépendant du spin doit agir sur les vecteurs $\begin{pmatrix}\Psi_+\\ \Psi_-\end{pmatrix}$ de l'espace euclidien à deux dimensions, ce qui revient à le représenter par une matrice carrée 2×2 (voir ch. III).

Pour trouver les matrices S_x, S_y, S_z, on tiendra compte avant tout de ce que par l'appellation spin on désigne l'existence du moment cinétique intrinsèque de la particule (dans le cas examiné de l'électron) qui doit satisfaire aux lois fondamentales de la mécanique quantique. Or ces lois, comme on l'a vu sur l'exemple du moment orbital, exigent que les composantes du vecteur moment vérifient les relations de commutation formulées au § 52. Il est logique d'imposer aussi ces conditions aux composantes du vecteur spin. Donc les matrices cherchées S_x, S_y, S_z doivent vérifier les relations

$$\begin{aligned} S_yS_z-S_zS_y&=i\hbar S_x,\\ S_zS_x-S_xS_z&=i\hbar S_y,\\ S_xS_y-S_yS_x&=i\hbar S_z. \end{aligned} \tag{71.1}$$

Introduisons maintenant au lieu de S le vecteur σ en posant

$$\mathbf{S}=\frac{1}{2}\hbar\sigma. \tag{71.2}$$

Il est manifeste que tous les résultats valables pour σ le seront pour S. Remplaçant dans les formules (71.1) les projections de S par les projections de σ et simplifiant par $\hbar^2/4$ on obtient

$$\begin{aligned} \sigma_y\sigma_z-\sigma_z\sigma_y&=2i\sigma_x,\\ \sigma_z\sigma_x-\sigma_x\sigma_z&=2i\sigma_y,\\ \sigma_x\sigma_y-\sigma_y\sigma_x&=2i\sigma_z. \end{aligned} \tag{71.3}$$

Adoptons pour axe de projection l'axe z du système de coordonnées cartésiennes arbitrairement orienté. Dans ce cas les valeurs propres de S_z devront être $+\frac{1}{2}\hbar$ et $-\frac{1}{2}\hbar$ et les valeurs propres de σ_z les nombres $+1$ et -1. Il s'ensuit que l'opérateur σ_z dans la représentation S_z doit acquérir la forme d'une matrice diagonale aux éléments diagonaux $+1$ et -1

$$\sigma_z=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}, \tag{71.4}$$

et σ_z^2 ne prendra qu'une seule valeur propre 1, c'est-à-dire est représenté par une matrice unité. Par suite de l'équivalence des trois axes de coordonnées les valeurs propres des opérateurs σ_x^2 et σ_y^2 doivent aussi être égales à l'unité, c'est-à-dire

$$\sigma_x^2=\sigma_y^2=\sigma_z^2=\mathrm{I}=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}. \tag{71.5}$$

Effectuons maintenant la transformation suivante. Comme σ_z commute évidemment avec σ_y^2 on a

$$\sigma_y^2\sigma_z-\sigma_z\sigma_y^2=0.$$

Cela peut être mis sous la forme

$$\sigma_y(\sigma_y\sigma_z-\sigma_z\sigma_y)+(\sigma_y\sigma_z-\sigma_z\sigma_y)\sigma_y=0,$$

d'où en vertu de (71.3) on obtient

$$\sigma_y(2i\sigma_x)+(2i\sigma_x)\sigma_y=0,$$

soit

$$\sigma_y\sigma_x+\sigma_x\sigma_y=0,$$

ce qui peut être écrit comme suit :

$$\sigma_y\sigma_x=-\sigma_x\sigma_y. \tag{71.6}$$

Les opérateurs vérifiant les relations de la forme (71.6) sont dits *anti-commutatifs*. Par suite de la symétrie des relations (71.3) les opérateurs σ_x, σ_y, σ_z doivent anticommuter deux à deux. Cela permet de récrire les formules (71.3) sous une forme plus condensée. Tenant compte, par exemple, de ce que

$$\sigma_y\sigma_z-\sigma_z\sigma_y=2\sigma_y\sigma_z=2i\sigma_x,$$

on aboutit aux relations suivantes :

$$\begin{aligned}\sigma_y\sigma_z&=i\sigma_x=-\sigma_z\sigma_y,\\ \sigma_z\sigma_x&=i\sigma_y=-\sigma_x\sigma_z,\\ \sigma_x\sigma_y&=i\sigma_z=-\sigma_y\sigma_x.\end{aligned} \tag{71.7}$$

Multipliant la dernière relation à droite par σ_z on obtient

$$\sigma_x\sigma_y\sigma_z=i\mathrm{I}.$$

La matrice σ_z est déjà connue, elle est fournie par la formule (71.4). Pour trouver la matrice σ_x écrivons-la d'abord sous une forme générale

$$\sigma_x=\begin{pmatrix} a_1 & a_2 \\ a_3 & a_4 \end{pmatrix}$$

et fixons les conditions que doivent vérifier ses éléments. D'abord puisque cette matrice doit être hermitienne, car elle représente une variable dynamique, ses éléments diagonaux a_1 et a_4 sont réels, tandis que les éléments a_2 et a_3 sont complexes conjugués l'un de l'autre. Profitons ensuite de l'anticommutativité des matrices σ_x et σ_z, c'est-à-dire de l'égalité $\sigma_x\sigma_z=-\sigma_z\sigma_x$.

Calculant le produit des matrices dans le premier et le second membre on trouve

$$\sigma_x\sigma_z=\begin{pmatrix} a_1 & -a_2 \\ a_3 & -a_4 \end{pmatrix}=-\sigma_z\sigma_x=-\begin{pmatrix} a_1 & a_2 \\ -a_3 & -a_4 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} -a_1 & -a_2 \\ a_3 & a_4 \end{pmatrix},$$

d'où il découle que $a_1=-a_1=0$, $a_4=-a_4=0$. Donc

$$\sigma_x=\begin{pmatrix} 0 & a_2 \\ a_3 & 0 \end{pmatrix}.$$

Mais $\sigma_x^2=\mathrm{I}$ et par suite

$$\sigma_x^2=\begin{pmatrix} a_2a_3 & 0 \\ 0 & a_3a_2 \end{pmatrix}=\mathrm{I}=\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

d'où $a_2a_3=1$. La matrice σ_x étant hermitienne, ses éléments sont mutuellement complexes conjugués. Aux deux dernières conditions satisfont les nombres $e^{i\alpha}$ et $e^{-i\alpha}$ de sorte que

$$\sigma_x=\begin{pmatrix} 0 & e^{i\alpha} \\ e^{-i\alpha} & 0 \end{pmatrix}.$$

Posant le facteur de phase arbitraire α égal à zéro on obtient

$$\sigma_x=\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Pour trouver la matrice σ_y il suffit maintenant d'utiliser la relation $i\sigma_y=-\sigma_x\sigma_z$ ou $\sigma_y=i\sigma_x\sigma_z$ qui donne immédiatement

$$\sigma_y=i\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}.$$

On a trouvé ainsi les trois composantes du vecteur σ :

$$\sigma_x=\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},\quad \sigma_y=\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix},\quad \sigma_z=\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \tag{71.8}$$

au moyen desquelles les opérateurs des composantes du spin S s'expriment par la formule (71.2). Les matrices (71.8) jouent un rôle fondamental en

mécanique quantique de l'électron avec spin, elles sont appelées les *matrices de Pauli.*

Assurons-nous maintenant que les matrices obtenues possèdent effectivement toutes les propriétés des opérateurs des projections du spin. A l'état pour lequel le spin est orienté suivant l'axe z correspond la valeur propre σ_z égale à $+1$ et à l'état dans lequel le spin est orienté dans le sens opposé, la valeur propre égale à -1. Représentons la fonction propre σ_z dans le premier et le second cas par la colonne suivante :

$$\chi_+=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}, \quad \chi_-=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}. \tag{71.9}$$

Cette représentation surprenante des fonctions traduit justement le fait que le domaine de variation de leur argument se réduit à deux points.

Montrons maintenant que les fonctions (71.9) sont en fait des fonctions propres de l'opérateur σ_z à valeurs propres $+1$ et -1 respectivement. En effet,

$$\sigma_z\chi_+=\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=\chi_+,$$

$$\sigma_z\chi_-=\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0\\-1\end{pmatrix}=-\chi_-,$$

autrement dit

$$\sigma_z\chi_+=+1\chi_+, \quad \sigma_z\chi_-=-1\chi_-, \tag{71.10}$$

comme on s'y attendait.

En même temps χ_+ et χ_- ne seront pas des fonctions propres des opérateurs σ_x et σ_y. En effet,

$$\sigma_x\chi_+=\begin{pmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=\chi_-,$$

$$\sigma_x\chi_-=\begin{pmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=\chi_+.$$

Par analogie on s'assure que χ_+ et χ_- ne sont pas non plus des fonctions propres de σ_y :

$$\sigma_y\chi_+=\begin{pmatrix}0 & -i\\i & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0\\i\end{pmatrix}=i\chi_-,$$

$$\sigma_y\chi_-=\begin{pmatrix}0 & -i\\i & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-i\\0\end{pmatrix}=-i\chi_+.$$

Ecrivons les résultats de l'application des matrices du spin aux fonctions d'ondes du spin sous forme de tableau :

$$\left.\begin{aligned}\sigma_x\chi_+&=\chi_-,\\ \sigma_x\chi_-&=\chi_+,\end{aligned}\right\} \quad \left.\begin{aligned}\sigma_y\chi_+&=i\chi_-,\\ \sigma_y\chi_-&=-i\chi_+,\end{aligned}\right\} \quad \left.\begin{aligned}\sigma_z\chi_+&=\chi_+,\\ \sigma_z\chi_-&=-\chi_-.\end{aligned}\right\} \tag{71.11}$$

On voit que pour les états examinés seules les projections du spin sur l'axe z ont des valeurs déterminées $\pm\frac{1}{2}\hbar$, tandis que les projections sur les deux autres axes restent indéterminées. Cela correspond à la non-commutativité mutuelle des opérateurs des projections du spin.

La projection du vecteur spin sur toute droite aux cosinus directeurs l, m, n est égale à $l\sigma_x+m\sigma_y+n\sigma_z$. Appliquant la règle d'addition des matrices il vient

$$\sigma=l\sigma_x+m\sigma_y+n\sigma_z=l\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}+m\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}+n\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}n & l-im\\ l+im & -n\end{pmatrix}.$$

Il est possible de montrer qu'indépendamment de la direction choisie les valeurs propres de cet opérateur seront ± 1, c'est-à-dire les valeurs propres de l'opérateur de la projection du spin seront

$$S_{l,m,n}=\frac{1}{2}\hbar\sigma=\pm\frac{1}{2}\hbar.$$

Remarquons que malgré l'inconsistance en mécanique quantique de la représentation de l'électron sous la forme d'une bille tournante les matrices de Pauli (71.8) et la matrice unité

$$\mathrm{I}=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}$$

ont une interprétation géométrique simple, permettant d'exprimer en mécanique classique les matrices des rotations élémentaires *). Ainsi, par exemple, la matrice Q_θ correspondant à une rotation d'un angle θ autour de l'axe x a la forme

$$Q_\theta=\mathrm{I}\cos\frac{\theta}{2}+i\sigma_x\sin\frac{\theta}{2}.$$

Une forme analogue acquièrent les matrices de rotation autour des axes y et z où au lieu de σ_x figurent respectivement σ_y et σ_z.

§ 72. Moment cinétique total de l'électron dans l'atome

Il est nécessaire de tenir compte du moment mécanique intrinsèque, du spin, de l'électron dans l'étude de l'état de l'électron au sein de l'atome.

Aux paragraphes précédents on a établi que l'opérateur de la projection du spin de l'électron n'a que deux valeurs propres

$$S_z=\pm\frac{1}{2}\hbar. \tag{72.1}$$

L'égalité (72.1) n'est en fait rien d'autre que la condition de quantification de la projection du spin de l'électron. Par analogie avec la condition de

*) Cette question est analysée en détail dans le livre de G. Goldstein, *Mécanique classique*, Physmatguiz, 1957 (en russe).

quantification de la projection du moment orbital $L_z = m\hbar$ l'égalité (72.1) peut être récrite sous la forme

$$S_z = m_S \hbar. \tag{72.2}$$

On a introduit dans (72.2) un nombre quantique surprenant m_S qui dans tous les cas ne peut prendre pour l'électron que deux valeurs : $\pm\frac{1}{2}$. Dans la description de l'état de l'électron au sein de l'atome on s'est limité jusque-là à la donnée de trois grandeurs dynamiques: l'énergie E, la valeur absolue du moment cinétique $|\mathbf{l}|$ et la projection du moment cinétique l_z (le moment cinétique de l'électron isolé sera dans la suite désigné par la lettre minuscule **l** et le moment cinétique de l'atome entier par la lettre majuscule **L**). Les conditions de quantification pour ces grandeurs, déduites au ch. V, permettent d'utiliser une méthode très pratique de description de l'état au moyen d'un assortiment de nombres quantiques.

On a introduit auparavant trois nombres quantiques : le nombre principal n, azimutal ou orbital l et magnétique m_l. Puisque l'état de l'électron pour lequel la projection du spin sur une direction physique choisie est égale à $-\frac{\hbar}{2}$ diffère de l'état pour lequel la projection du spin est égale à $+\frac{\hbar}{2}$, il devient évident qu'aux trois nombres quantiques introduits auparavant il faut ajouter un quatrième nombre m_S. Ainsi donc, l'état de l'électron dans l'atome se détermine par quatre grandeurs : E, $|\mathbf{l}|^2$, l_z, S_z, ou, ce qui revient au même, par quatre nombres quantiques : n, l, m, m_S. Toutefois, ces quatre nombres quantiques ne conviennent à la description de l'état de l'électron que dans le cas où toutes les grandeurs physiques qui leur sont liées ne varient pas dans le temps.

Or le mouvement orbital de l'électron crée un champ magnétique $\mathcal{H}$ avec lequel interagit le moment magnétique intrinsèque de l'électron. Cette interaction est appelée interaction spin-orbite. L'énergie de l'interaction spin-orbite sera évaluée au § 74. On se bornera maintenant à l'examen qualitatif de cette interaction en utilisant le modèle vectoriel de l'atome qui est particulièrement parlant.

Une étude spéciale montre qu'il est possible d'utiliser une méthode semi-classique de raisonnement permettant d'opérer avec des vecteurs quantiques de moments comme avec des vecteurs ordinaires mais en tenant compte de la quantification de leurs valeurs absolues et projections. On peut, par exemple, composer les vecteurs **l** et **S** suivant la règle ordinaire du parallélogramme, le vecteur résultant $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{S}$ étant le moment cinétique total de l'électron. Or comme les vecteurs **l** et **S** sont liés par des champs magnétiques respectifs (interaction spin-orbite), ils sont soumis à un mouvement de précession relativement à **j**, tels deux gyroscopes mécaniques reliés par un fil élastique et mis en précession par rapport à la direction de leur moment cinétique total invariable (fig. 39). Dans ce raisonnement purement classique on introduit les corrections suivantes propres à la mécanique quantique. Tout d'abord les angles entre **l** et **S** ne peuvent être quelconques et sont assujettis aux exigences de la quantification spatiale de **l** et de **S** et notam-

ment, le vecteur **l** (numériquement égal à $\sqrt{l(l+1)}\hbar$) ne peut se disposer par rapport à l'axe z (par exemple, relativement à l'orientation du champ) que sous des angles tels que sa projection soit égale à $m_l\hbar$ et le vecteur S sous des angles tels que sa projection soit égale à $m_S\hbar$. Par suite l'angle $(\widehat{\mathbf{l}, \mathbf{S}})$ est limité à une série discrète de valeurs choisies. En second lieu, le moment cinétique total **j** est numériquement égal à

$$|\mathbf{j}| = \sqrt{j(j+1)}\hbar,$$

où $j = l \pm S$, c'est-à-dire que pour l'électron $j = l \pm \frac{1}{2}$. Donc j est un nombre quantique du moment cinétique total. La projection du vecteur **j** sur la direction du champ j_z est égale à

$$j_z = m_j\hbar,$$

où m_j peut prendre $2j+1$ valeurs $j, j-1, \ldots, -j$. Ce mode de raisonnement, malgré son évidente insuffisance logique, conduit cependant aux résultats se vérifiant de façon étonnamment exacte.

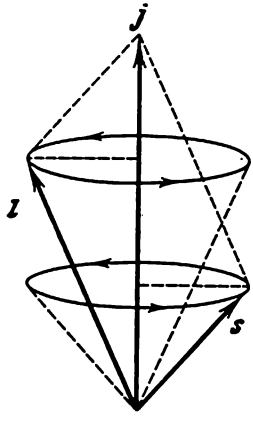


Fig. 39. Modèle vectoriel : mouvement de précession des vecteurs **l** et **S** relativement au vecteur moment cinétique total

Le modèle vectoriel de l'atome a une importance de principe énorme pour la spectroscopie. Il permet d'expliquer non seulement la structure fine du spectre mais également tous les détails des cas compliqués de décomposition des raies dans le champ magnétique (effet Zeeman anomal) avec une concordance étonnante avec l'expérience. Comme on le verra dans le chapitre suivant, le modèle vectoriel peut être généralisé au cas de plusieurs électrons en permettant d'expliquer les particularités des spectres dans ces cas aussi.

La prise en compte du spin de l'électron a exigé l'introduction de nouveaux nombres quantiques j et m_j. Au cas où l'interaction spin-orbite disparaît ou est négligeable, par exemple dans un champ magnétique extérieur intense (voir § 79), le remplacement des nombres quantiques m_l, m_S par j, m_j n'apporte rien de nouveau à la description de l'état de l'électron. Mais dans les cas où on ne peut négliger l'interaction spin-orbite les nombres quantiques m_l, m_S doivent être remplacés par les nombres quantiques j, m_j. En effet, comme il a été mentionné plus haut, l'interaction spin-orbite engendre un mouvement de précession des vecteurs **l** et **S** autour du vecteur **j**. Il est manifeste que dans ce cas les projections l_z et S_z sur la direction du champ extérieur ne se conservent pas dans le temps (les valeurs absolues des vecteurs restent naturellement dans ce cas constantes). De plus la valeur absolue du vecteur **j** comme sa projection j_z sont des constantes du mouvement.

Comme $j = l \pm 1/2$ et l est un entier, dans les atomes à un seul électron de valence j prend des valeurs demi-entières au lieu d'entières : pour $l = 0$

on a $j=1/2$; pour $l=1$, $j=1/2$ et $3/2$; pour $l=2$, $j=3/2$ et $5/2$, etc. Et dans ce cas, rigoureusement parlant, l'énergie de l'état de l'électron se définit non pas par deux nombres quantiques n et l, mais par trois nombres n, l, j. Pour des atomes à un électron rayonnant la variation de l'énergie en fonction du nombre quantique j conduit à la scission des niveaux qui se manifeste dans les spectres sous forme de structure fine. Le problème de la structure fine des termes spectraux est étudié en détail dans les paragraphes suivants.

Une habitude s'est formée en spectroscopie de désigner les divers états énergétiques des électrons isolés et de l'atome tout entier par des symboles spéciaux qui permettent aussitôt d'indiquer tous les nombres quantiques. Pour les électrons isolés le nombre quantique principal se désigne par un coefficient numérique et le nombre quantique du moment orbital, par la lettre qui le suit s, p, d, f, d'après le schéma déjà bien connu, enfin le nombre quantique j est donné sous forme d'indice placé à droite et en bas. Ainsi, par exemple, le symbole $3s_{1/2}$ désigne l'état de l'électron pour lequel $n=3$, $l=0, j=1/2$.

Pour les atomes à un seul électron rayonnant, c'est-à-dire pour les atomes hydrogénoïdes et les atomes du premier groupe de la classification périodique les états énergétiques de l'électron rayonnant et de l'atome sont les mêmes. Néanmoins une habitude s'est prise de désigner les termes de l'atome par des lettres non pas minuscules mais majuscules S, P, D, F; le nombre quantique j est donné comme pour l'électron isolé sous forme d'indice placé à droite et en bas. Enfin par un petit chiffre placé à gauche et en haut est désignée la multiplicité du terme; par exemple, $^2P_{3/2}$ (on prononce « doublet P »). Il est en général impossible d'indiquer le nombre quantique principal de l'atome à électrons multiples, car les différents électrons peuvent avoir des nombres quantiques principaux inférieurs distincts (par exemple, des trois électrons du lithium dans l'état normal deux possèdent $n=1$ et le troisième $n=2$). Au cas d'atomes à un seul électron rayonnant on note parfois le nombre quantique principal de ce dernier dans le symbole du terme de l'atome tout entier; par exemple, $2^2S_{1/2}$. Notons que quoique les termes S sont toujours simples, l'appartenance au système de niveaux doublets est notée de la même façon que pour les autres termes.

Après toutes ces explications le tableau IV des états énergétiques des atomes à un seul électron rayonnant doit s'interpréter facilement.

On a établi (§ 65) que les transitions entre les différents systèmes de termes sont limitées par la règle de sélection pour l :

$$\Delta l = \pm 1.$$

Tableau IV

	$j=1/2$	3/2	5/2	7/2
$l=0$	$^2S_{1/2}$			
1	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$		
2		$^2D_{3/2}$	$^2D_{5/2}$	
3			$^2F_{5/2}$	$^2F_{7/2}$

Or en réalité pour établir les transitions possibles il faut également tenir compte des variations du nombre quantique j.

L'analyse des spectres montra que les transitions ne s'effectuent qu'entre des états pour lesquels j soit possède une même valeur, soit se modifie de ± 1 :

$$\Delta j = 0, \pm 1. \tag{72.3}$$

Cette règle se dégage des considérations suivantes : comme $j = l \pm s$, on a $\Delta j = \Delta l \pm \Delta s$. On montrera dans le chapitre suivant sur la base de considérations tout à fait générales (se fondant sur le principe dit de Pauli) que la variation du nombre quantique dépendant du spin est limitée par la condition $\Delta S = 0$. D'autre part, il existe pour l une règle de sélection $\Delta l = \pm 1$. On aboutit ainsi à la règle de sélection pour j :

$$\Delta j = \pm 1.$$

Il apparaît, toutefois, que sont possibles également les transitions pour lesquelles $\Delta j = 0$. Cela découle des considérations suivantes. Supposons que la transition correspond à la variation $\Delta l = \pm 1$ mais se conserve par suite de la modification de la position de l et de Sj. Les conditions $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta S = 0$ étant dans ce cas vérifiées, on aboutit à la seconde règle de sélection pour j :

$$\Delta j = 0.$$

Ainsi ne sont possibles que les transitions pour lesquelles

$$\Delta j = 0, \quad \pm 1.$$

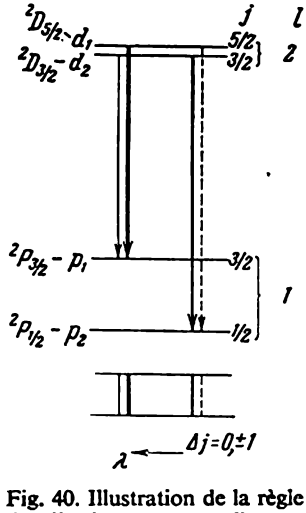


Fig. 40. Illustration de la règle de sélection pour j sur l'exemple du doublet complexe de la série diffuse

Examinons maintenant un exemple typique d'application de ces règles de sélection, notamment, étudions le doublet dit « complexe » de la série diffuse. En vertu de la formule de cette série

$$\nu = 2p - md \quad (m = 3, 4, \ldots)$$

on voit qu'elle traduit les transitions entre les termes $p(l=1)$ et $d(l=2)$. Mais chacun des termes des deux groupes est double. En effet, pour les termes p on a

$$j = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \quad \text{et} \quad j = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2};$$

pour les termes d :

$$j = 2 + \frac{1}{2} = \frac{5}{2} \quad \text{et} \quad j = 2 - \frac{1}{2} = \frac{3}{2}.$$

Ainsi donc, aux états supérieur et inférieur on a chaque fois deux sous-niveaux et on pourrait croire qu'on observerait quatre raies. Mais

en réalité on n'observe que trois raies montrées sur le schéma (partie inférieure de la figure 40), deux intenses et une faible. La quatrième raie marquée sur le schéma en pointillé ne s'observe pas. Comme le montre le schéma, cela découle du fait que seules se réalisent les transitions conformes à la règle $\Delta j = 0, \pm 1$; la transition avec une modification de j de deux unités (5/2 − 1/2) par contre ne se produit pas et la raie qui lui est associée disparaît.

L'existence du spin de l'électron au cas d'un seul électron optique permet d'expliquer la série d'effets spectraux fins étudiés dans les paragraphes suivants. Dans l'étude des systèmes atomiques à électrons multiples la prise en compte du spin conduit à des résultats physiques très importants et joue un rôle de principe du fait que les électrons suivent le principe de Pauli.

§ 73. Formule de la structure fine des termes. Correction relativiste

Le problème du mouvement de l'électron dans un champ de forces central, comme on l'a remarqué, se résout de façon la plus exacte au moyen de l'équation de Dirac qui est une équation d'onde relativiste. Dans ce cas la solution obtenue tient automatiquement compte de la relation relativiste entre la masse de l'électron et la vitesse ainsi que de l'existence du spin et de son interaction avec le moment orbital.

Au cas d'un atome hydrogénoïde la formule du terme spectral à laquelle aboutit l'équation de Dirac est :

$$T_n = \frac{RZ^2}{n^2} + \frac{\alpha^2 RZ^4}{n^3}\left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right). \qquad (73.1)$$

L'interprétation des constantes α et j figurant dans cette formule sera fournie plus bas. L'essentiel pour l'instant est que le second terme de l'expression (73.1) soit petit devant le premier, car il contient la constante α^2 égale à environ $5{,}32 \cdot 10^{-5}$.

Comme on n'utilise pas l'équation de Dirac, on déduira la formule de la structure fine par un autre procédé moins élégant mais, en revanche, plus simple. Notamment, on profitera de l'équation de Schrödinger généralisée au cas relativiste qui nous donnera les valeurs propres de l'énergie pour un électron dans le champ de forces central où en plus des termes de Rydberg figure également la correction sur la relation entre la masse de l'électron et la vitesse, ensuite on introduira l'interaction dite de « spin-orbite » qui tient compte du spin de l'électron et de son interaction avec le moment orbital.

Pour obtenir l'équation d'onde relativiste du problème se rapportant au mouvement de l'électron dans un champ de forces central il faut écrire pour ce cas l'hamiltonien relativiste et remplacer les grandeurs qui figurent dans ce dernier par des opérateurs correspondants. L'énergie relativiste totale (cinétique plus potentielle) est égale à

$$T + U = \mu c^2\left[\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right] + U(r), \quad \beta = \frac{v}{c}, \qquad (73.2)$$

les impulsions étant liées aux vitesses par les relations

$$p_x=\frac{\mu\dot{x}}{\sqrt{1-\beta^2}},\quad p_y=\frac{\mu\dot{y}}{\sqrt{1-\beta^2}},\quad p_z=\frac{\mu\dot{z}}{\sqrt{1-\beta^2}},$$

où $\dot{x}=\frac{dx}{dt}$, etc.

Donc pour le carré du moment total on a

$$p^2=p_x^2+p_y^2+p_z^2=\frac{\mu^2v^2}{1-\beta^2}=\frac{\mu^2c^2\beta^2}{1-\beta^2}=\mu^2c^2\left(\frac{1}{1-\beta^2}-1\right),$$

d'où

$$\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}=\sqrt{1+\frac{p^2}{\mu^2c^2}}=1+\frac{1}{2}\frac{p^2}{\mu^2c^2}-\frac{1}{8}\frac{p^4}{\mu^4c^4}+\ldots$$

Portant cette expression dans (73.2) on obtient l'hamiltonien

$$H=\mu c^2\left[\sqrt{1+\frac{p^2}{\mu^2c^2}}-1\right]+U(r)=U(r)+\frac{p^2}{2\mu}-\frac{p^4}{8\mu^3c^2}+\ldots \tag{73.3}$$

Le troisième terme et les termes suivants du second membre sont petits devant le second, ce qui permet de les assimiler à des perturbations. Une précision suffisante sera obtenue en ne conservant que le troisième terme.

L'équation d'onde associée à l'hamiltonien (73.3) a la forme

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2\mu}+\hat{U}(r)-\frac{\hat{p}^4}{8\mu^3c^2}\right]\psi=E\psi. \tag{73.4}$$

Si on néglige dans cette équation le troisième terme, on obtient l'équation de Schrödinger non relativiste bien connue

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2\mu}+U(r)\right]\psi=E_0\psi^0. \tag{73.5}$$

En admettant que les fonctions propres et les valeurs propres de l'équation (73.4) diffèrent peu de celles de l'équation non relativiste (73.5) on peut considérer que

$$-\frac{1}{8\mu^3c^2}\hat{p}^4\psi=-\frac{1}{8\mu^3c^2}\hat{p}^4\psi^0.$$

L'équation (73.5) entraîne

$$\frac{1}{2\mu}\hat{p}^2\psi^0=(E_0-U)\psi^0.$$

En appliquant une seconde fois l'opérateur $\frac{1}{2\mu}\hat{p}^2$ on obtient

$$\frac{1}{4\mu^2}\hat{p}^4\psi^0=(E_0-U)^2\psi^0,$$

d'où

$$-\frac{1}{8\mu^3c^2}\hat{p}^4\psi^0=-\frac{1}{2\mu c^2}(E_0-U)\psi^0$$

ou, puisque dans l'approximation considérée on peut substituer E à E_0,

$$-\frac{1}{8\mu^3c^2}\hat{p}^4\psi=-\frac{1}{2\mu c^2}(E-U)^2\psi. \tag{73.6}$$

Portant cette expression dans (72.4) on obtient l'équation suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi+\left[(U-E)-\frac{1}{2\mu c^2}(U-E)^2\right]\psi=0. \tag{73.7}$$

Examinons le mouvement dans le champ de forces central. Passons aux coordonnées sphériques et cherchons la solution de l'équation (73.7) sous forme de produit de la fonction radiale par la fonction angulaire (comme au § 59) :

$$\psi(r,\ \vartheta,\ \varphi)=R(r)Y(\vartheta,\ \varphi).$$

Dans ce cas les variables se séparent et l'équation de la partie angulaire aboutit aux mêmes séries de termes s, p, d, ... que dans le problème du mouvement dans le champ de forces central déjà examiné. Au cas d'un champ coulombien où $U=-\frac{Ze^2}{r}$ l'équation radiale prend la forme

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{\hbar}{2\mu}\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\left[\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{2\mu c^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0, \tag{73.8}$$

ou après des transformations élémentaires

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\left[\left(\frac{E^2}{\hbar^2c^2}+\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)+\right.$$
$$\left.+\frac{2\mu Ze^2}{\hbar^2}\left(1+\frac{E}{\mu c^2}\right)\frac{1}{r}+\frac{\alpha^2Z^2-l(l+1)}{r^2}\right]R=0. \tag{73.9}$$

On a introduit ici la notation $\alpha=\frac{e^2}{\hbar c}$. Cette quantité à la discussion de laquelle on reviendra à la fin du paragraphe est en gros égale à 1/137 et, par suite, α^2 est de l'ordre de 10^{-5}. Si maintenant en tenant compte de cela on néglige dans (73.9) le terme en α^2Z^2, il est alors facile de constater que pour $c\to\infty$ l'équation passe à l'équation radiale du problème de Kepler examiné en détail au § 59.

On se bornera donc à marquer les étapes successives de la solution sans donner les calculs intermédiaires. La solution est recherchée sous forme de série entière pour laquelle la substitution dans l'équation aboutit à la formule de récurrence. L'analyse montre que la série diverge, en général, sauf pour certaines valeurs des constantes entrant dans la formule de récurrence. Pour ces valeurs choisies dépendant de la valeur propre de

l'énergie E la série infinie se transforme en un polynôme de degré n_r. On obtient ainsi l'expression suivante pour E :

$$\frac{E}{\mu c^2}=\left\{1+\frac{\alpha^2 Z^2}{\left[n_r+\sqrt{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2-\alpha^2 Z^2}-\frac{1}{2}\right]^2}\right\}^{-1/2}-1. \tag{73.10}$$

Voyons la racine carrée du dénominateur. Elle est prise avec le signe plus, mais on aurait pu avoir également le signe moins. L'analyse de la formule (73.10) montre que dans ce cas on obtient pour E un ensemble de niveaux discrets se disposant au-dessus de $-2\mu c^2$ convergeant vers cette valeur et passant ensuite à un spectre continu se trouvant au-dessous de $-2\mu c^2$. Ainsi donc, les valeurs de l'énergie du spectre continu correspondent à l'énergie cinétique négative. Il ne faut pas confondre cette circonstance avec le fait que dans la solution du problème de Kepler en mécanique classique l'énergie totale d'un mouvement limité était également négative. Dans ce dernier cas l'apparition du signe moins est due au fait que pour un mouvement fini l'énergie potentielle affectée du signe moins est en module de beaucoup plus grande que l'énergie cinétique positive. Or dans le cas considéré il s'agit, au contraire, d'états à énergie cinétique négative. L'apparition de ces états est un trait caractéristique de toutes les théories relativistes sur quoi pour la première fois attira l'attention Dirac. On ne tiendra pas, toutefois, compte de ces états à énergie négative, car ce qui nous intéresse ce sont les variations des niveaux d'énergie entraînées par la relation relativiste entre la masse et la vitesse.

Revenons à la formule (73.10) où la racine carrée est prise avec le signe plus. En décomposant le second membre en puissance de α^2 à α^4 près on obtient

$$E_n=-\frac{\mu c^2}{2}\frac{\alpha^2 Z^2}{n^2}\left[1+\frac{\alpha^2 Z^2}{n^2}\left(\frac{n}{l+1/2}-\frac{3}{4}\right)\right]+\ldots, \tag{73.11}$$

où $n=n_r+l+1$. De là, tenant compte de l'expression de la constante de Rydberg $R=\frac{\mu e^4}{\hbar^3 c}$ et de la constante $\alpha=\frac{e^2}{\hbar c}$, on trouve pour les termes

$$T_n=-\frac{E_n}{\hbar c}=\frac{RZ^2}{n^2}\left[1+\frac{\alpha^2 Z^2}{n^2}\left(\frac{n}{l+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4}\right)\right]+\ldots\equiv$$

$$\equiv\frac{RZ^2}{n^2}+\frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3}\left(\frac{1}{l+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4n}\right)+\ldots \tag{73.12}$$

Le premier terme de cette formule est le terme de Balmer, le second représente la correction relativiste cherchée qui à α^4 près est égale à

$$\Delta T_r=\frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3}\left(\frac{1}{l+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4n}\right). \tag{73.13}$$

On voit que dans cette formule entre le nombre quantique azimutal l. Donc pour des l différents la correction a des valeurs distinctes et la dégénérescence qui existait auparavant relativement au nombre quantique azimutal est maintenant levée : les termes s, p, d, ... pour une même valeur du nombre quantique principal n prennent des valeurs différentes.

En conclusion, revenons à la constante de la structure fine $\alpha=\frac{e^2}{\hbar c}$ figurant dans la correction relativiste et présentant un grand intérêt pour la physique théorique. Puisque la dimension de e^2 est celle de *l'énergie*×*la longueur* et la dimension de $\hbar$, celle de *l'énergie*×*le temps*, α est une grandeur sans dimensions.

Le fait qu'il existe une simple combinaison sans dimensions composée de constantes universelles qui caractérisent la discontinuité de la charge électrique (e), la théorie des quanta ($\hbar$) et la théorie de la relativité (c) est en effet remarquable. L'importance de ce fait a été pour la première fois notée par Einstein et Planck qui ont attiré l'attention sur ce que le quantum élémentaire de l'action $\hbar$ a la dimension de e^2/c et, de façon étonnante, est approximativement du même ordre de grandeur. C'est, en quelque sorte, une indication que dans la théorie universelle future il devrait exister une relation entre la charge élémentaire et le rayonnement. Dans le cas électromagnétique la constante de liaison est une grandeur petite $\alpha\sim 1/137$ et la liaison est relativement simple. Pour des interactions (par exemple des forces nucléaires) la situation n'est pas si bonne.

Il existe en somme plusieurs méthodes de détermination exacte de α. La plupart en est liée à l'étude de la structure fine des termes spectraux. Or récemment on découvrit une possibilité de détermination exacte de $e/\hbar$ au moyen de l'effet dit de Josephson. En bref, l'essence de cet effet consiste dans ce qu'entre deux supraconducteurs légèrement écartés, auxquels est appliquée une différence de potentiel V, apparaît un courant alternatif supraconducteur dont la fréquence est donnée par la formule

$$\nu=\frac{2e}{\hbar}V.$$

Cette relation déduite des propriétés les plus générales des supraconducteurs est considérée comme exacte. L'expérience consiste à mesurer la fréquence ν par radiation de l'intervalle entre les plaques par des ondes électromagnétiques. On ne peut s'arrêter ici sur les détails *).

La valeur la plus précise de $1/\alpha$ est actuellement

$$1/\alpha=137{,}0357\pm 0{,}0004.$$

*) Ceux qui s'y intéresseront sont renvoyés à la revue « Ouspekhi fisitcheskikh naouk », 94, fasc. 2, 353 (1968). Voir de même I. Koulik, I. Janson, *Effet Josephson dans les structures tunnel supraconductrices*, Naouka, 1970 (en russe).

§ 74. Formule de la structure fine. Intéraction spin-orbite

Abordons maintenant l'examen de la seconde correction, notamment, la correction de l'interaction entre les moments du spin et orbital. Elle sera déduite sur la base des considérations semi-classiques suivantes.

L'énergie additionnelle de l'électron-aimant dans le champ magnétique créé par son mouvement orbital peut être exprimée à l'aide de deux procédés équivalents conduisant à des résultats numériquement les mêmes : 1) comme l'énergie d'interaction du dipôle magnétique avec le champ magnétique; 2) comme l'énergie cinétique de la précession de Larmor (voir t. I, § 76). On choisira le premier procédé en évaluant l'énergie potentielle, c'est-à-dire le produit scalaire $-(\mathbf{M}\mathcal{H})$, où $\mathbf{M}$ est le moment magnétique intrinsèque de l'électron et $\mathcal{H}$ l'intensité du champ magnétique créé par son mouvement orbital. L'intensité du champ $\mathcal{H}$ peut être calculée de la façon suivante. Passons du système de coordonnées « immobile » lié au noyau au système en mouvement lié à l'électron. Dans ce système le centre de gravité de l'électron est au repos, tandis que le noyau se meut à la vitesse $\mathbf{v}$ numériquement égale à la vitesse de l'électron mais dirigée dans le sens opposé. Ce mouvement produit un courant d'intensité Zev, quant au champ magnétique de ce courant, selon la loi de Biot et Savart, au point où se trouve l'électron il est égal à

$$\mathcal{H}=-\frac{Ze(\mathbf{v}\times\mathbf{r})}{cr^3}=\frac{Ze(\mathbf{r}\times\mathbf{v})}{cr^3}. \tag{74.1}$$

Le produit vectoriel $\mathbf{r}\times\mathbf{v}$ peut être facilement exprimé au moyen du moment cinétique $\mathbf{l}$ (le moment cinétique de l'électron isolé sera dans la suite désigné par la lettre minuscule $\mathbf{l}$, et le moment cinétique de l'atome tout entier, par la lettre majuscule $\mathbf{L}$). Bref, tenant compte de ce que

$$\mathbf{l}=\mu(\mathbf{r}\times\mathbf{v}), \tag{74.2}$$

on obtient

$$\mathcal{H}=\frac{Ze}{\mu cr^3}\mathbf{l}. \tag{74.3}$$

Quant à l'énergie additionnelle du dipôle magnétique de moment $\mathbf{M}$ dans le champ $\mathcal{H}$, elle est égale à

$$-(\mathbf{M}\mathcal{H})=-\frac{Ze}{\mu cr^3}(\mathbf{Ml}). \tag{74.4}$$

Cette expression, comme il a été dit, est en même temps égale à l'énergie cinétique de la précession de Larmor de l'électron. Toutefois, il faut considérer que l'énergie de la formule (74.4) correspond à la précession de Larmor dans le système de coordonnées où le centre de masse de l'électron se trouve au repos. Pour revenir au référentiel où au repos se trouve le noyau ou, plus précisément, le centre de masse de tout l'atome, il faut de plus effectuer la transformation de Lorentz. L'énergie additionnelle de l'interaction magnétique obtenue finalement, comme l'ont montré in-

dépendamment l'un de l'autre Frenquel et Thomas, est égale à la moitié de (74.4), c'est-à-dire

$$H_{lS}=-\frac{Ze}{2\mu cr^3}(\mathbf{MI}). \tag{74.5}$$

Cette énergie additionnelle peut être prise pour une petite perturbation devant la partie principale de la fonction hamiltonienne H_0. En vertu de l'assertion connue de la théorie des perturbations (voir § 87), l'énergie additionnelle due à la perturbation est égale à la valeur moyenne du terme perturbateur de la fonction hamiltonienne, calculée pour un état non perturbé de sorte que

$$\Delta E_{lS}=\overline{H_{lS}}.$$

Comme toutes les grandeurs entrant dans (74.5) à l'exception de r restent constantes, on ne peut prendre la moyenne que de $1/r^3$

$$\Delta E_{lS}=-\frac{Ze}{2\mu c}\left(\frac{1}{r^3}\right)(\mathbf{MI}). \tag{74.6}$$

Etant donné que la moyenne est prise pour un état non perturbé, il faut pour l'obtenir utiliser les fonctions propres du problème de Kepler obtenues au § 59. On ne fournira pas les calculs s'y rapportant; or le résultat obtenu est

$$\left(\frac{1}{r^3}\right)=\frac{Z^3}{a_1^3n^3l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}, \tag{74.7}$$

où a_1 est le premier rayon de Bohr :

$$a_1=\frac{\hbar^2}{\mu e^2}.$$

Calculons maintenant le produit scalaire (MI) figurant dans la formule (74.6). Le rapport du moment magnétique **M** associé au spin à son moment mécanique **S** est égal à $2\frac{e}{2\mu c}=\frac{e}{\mu c}$ (§ 68); le sens de **M** est opposé à celui de **S**, car la charge de l'électron est négative et on a donc

$$\mathbf{M}=-\frac{e}{\mu c}\mathbf{S}. \tag{74.8}$$

Les valeurs numériques des moments du spin et orbital sont

$$|\mathbf{S}|=\sqrt{s(s+1)}\hbar, \tag{74.9}$$

$$|\mathbf{l}|=\sqrt{l(l+1)}\hbar. \tag{74.10}$$

Pour simplifier l'écriture on désignera dans la suite les racines carrées $\sqrt{s(s+1)}$ et $\sqrt{l(l+1)}$ respectivement par s^* et l^*, de sorte que

$$|\mathbf{S}|=s^*\hbar, \quad |\mathbf{l}|=l^*\hbar. \tag{74.11}$$

Transformons maintenant l'expression (74.6) de l'énergie additionnelle ΔE_{ls}. En y portant la valeur moyenne $\overline{(1/r^3)}$ tirée de (74.7), on trouve

$$\Delta E_{ls}=-\frac{Z^4e^8}{2\mu c}\,\frac{\text{(MI)}}{a_1^3n^3\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)l}.$$

Tenant compte de la liaison entre les moments magnétique et mécanique de l'électron exprimée par la formule (74.8) on obtient

$$\Delta E_{ls}=\frac{Z^4e^2}{2\mu^2c^2}\,\frac{\text{(SI)}}{a_1^3n^3l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}.$$

Utilisant maintenant les expressions (74.11) donnons à l'énergie additionnelle la forme

$$\Delta E_{ls}=\frac{Z^4e^2}{2\mu^2c^2}\,\frac{\hbar^2s^*l^*}{a_1^3n^3l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}\cos\,(\mathrm{S},\,\mathrm{l}).$$

Enfin, en y introduisant le premier rayon de Bohr $a_1=\frac{\hbar^2}{\mu e^2}$, la constante de Rydberg $R=\frac{\mu e^4}{4\pi\hbar^3c}$ et la constante de la structure fine $\alpha=\frac{e^2}{\hbar c}$, il vient

$$\Delta E_{ls}=\frac{2\pi R\alpha^2\hbar cZ^4}{n^3l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}\,l^*s^*\cos\,(\mathrm{S},\,\mathrm{l}).$$

Notons qu'en spectroscopie les fréquences des raies spectrales se caractérisent habituellement par les nombres d'ondes linéaires ν cm^{-1} et c'est pourquoi il est rationnel de remplacer la constante de Dirac $\hbar$ par la constante de Planck $h=2\pi\hbar$. On trouve alors que

$$\Delta E_{ls}=\frac{R\alpha^2hcZ^4}{n^3l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}\,l^*s^*\cos\,(\mathrm{S},\,\mathrm{l}). \qquad (74.12)$$

Il nous reste maintenant à passer à la dernière étape, celle du calcul du cosinus de l'angle entre les vecteurs des moments cinétiques du spin et orbital, cos (l, s).

La figure 39 permet de trouver en appliquant le théorème connu de trigonométrie $\left(j^*=\sqrt{j(j+1)}\right)$

$$j^{*2}=l^{*2}+s^{*2}-2l^*s^*\cos\,[\pi-(\mathrm{l},\,\mathrm{S})]=l^{*2}+s^{*2}+2l^*s^*\cos\,(\mathrm{l},\,\mathrm{S}).$$

D'où

$$l^*s^*\cos\,(\mathrm{l},\,\mathrm{S})=\frac{j^{*2}-l^{*2}-s^{*2}}{2}=\frac{j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)}{2}. \qquad (74.13)$$

Portant ce résultat dans (74.12) on trouve

$$\Delta E_{ls}=\frac{R\alpha^2hcZ^4}{n^3l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}\,\frac{j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)}{2},$$

d'où la correction à apporter au terme du fait de l'interaction spin-orbite est

$$\Delta T_{ls}=-\frac{\Delta E_{ls}}{hc}=-\frac{R\alpha^2Z^4}{n^3\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}\,\frac{j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)}{2}. \qquad (74.14)$$

Comme d'après ce qui a été dit j peut prendre les valeurs $l+\frac{1}{2}$ et $l-\frac{1}{2}$, le second facteur dans la formule (74.14) a les deux valeurs suivantes :

a) pour $j=l+\frac{1}{2}$

$$\frac{j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)}{2}=\frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{3}{2}\right)-l^2-l-\frac{3}{4}}{2}=\frac{l}{2};$$

b) pour $j=l-\frac{1}{2}$ on obtient par analogie

$$\frac{j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)}{2}=-\frac{l+1}{2}.$$

Les deux valeurs correspondantes de ΔT_{ls} sont :

$$\left.\begin{aligned}\Delta T_{ls}&=-\frac{R\alpha^2Z^4}{n^32\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)} \quad \text{pour} \quad j=l+\frac{1}{2},\\ \Delta T_{ls}&=\frac{R\alpha^2Z^4}{n^32l\left(l+\frac{1}{2}\right)} \quad \text{pour} \quad j=l-\frac{1}{2}.\end{aligned}\right\} \qquad (74.15)$$

Pour obtenir la correction totale au terme il faut chercher la somme de la correction relativiste ΔT_r d'après la formule (73.13) et de la correction ΔT_{ls} d'après (74.15). Les deux formules peuvent être réunies en une seule en tenant compte de ce que $j=l\pm 1/2$. En effet :

a) pour $j=l+1/2$

$$\Delta T=\Delta T_r+\Delta T_{ls}=\frac{R\alpha^2Z^4}{n^3}\left(\frac{1}{l+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4n}\right)-\frac{R\alpha^2Z^4}{2n^3\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}=$$

$$=\frac{R\alpha^2Z^4}{n^3}\left(\frac{1}{l+1}-\frac{3}{4n}\right)=\frac{R\alpha^2Z^4}{n^3}\left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4n}\right);$$

b) pour $j=l-1/2$ par un calcul analogue à l'aide de la seconde formule de (74.15) on trouve

$$\Delta T=\Delta T_r+\Delta T_{ls}=\frac{R\alpha^2Z^4}{n^3}\left(\frac{1}{l}-\frac{3}{4n}\right)=\frac{R\alpha^2Z^4}{n^3}\left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4n}\right).$$

Dans les deux cas le dénominateur de la première fraction de la parenthèse sera $j+1/2$ et la formule s'écrira sous la forme

$$\Delta T=\frac{R\alpha^2Z^4}{n^3}\left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4n}\right). \tag{74.16}$$

C'est bien la formule de la structure fine donnée au début du § 73.

Cette formule montre que pour les termes s tels que j ait une seule valeur 1/2 la correction n'a qu'une valeur unique

$$\Delta T=\frac{R\alpha^2Z^4}{n^3}\left(1-\frac{3}{4n}\right),$$

d'où il découle que cette correction ne fait que déplacer les termes s sans les décomposer. Pour les autres termes (p, d, f, ...) j prend deux valeurs $l\pm1/2$ et, par suite, chaque niveau associé à ces termes se divise en deux sous-niveaux. Comme ensuite pour le nombre quantique principal $n=2$ il y a deux niveaux $2s$ et $2p$, pour $n=3$, trois niveaux $3s$, $3p$, $3d$, etc., il en résulte que pour $n=2$ la décomposition donne trois sous-niveaux (un terme s et deux termes p), pour $n=3$, cinq sous-niveaux, etc. Toutefois parmi ces sous-niveaux il y a toujours des niveaux qui coïncident deux à deux. En effet, pour un même nombre quantique principal, si on ne tient pas compte de la structure fine, les valeurs des termes ne dépendent que du nombre quantique principal n et sont indépendantes du nombre quantique l. Par contre la correction apportée par la formule de la structure fine ne dépend pour un même nombre n que de j et est indépendante de l.

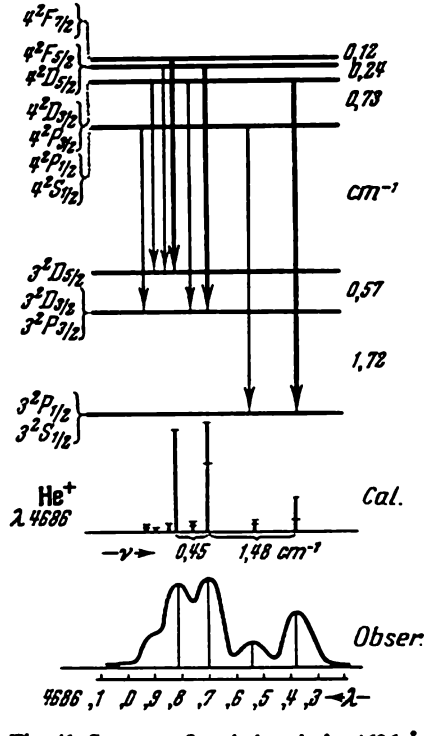


Fig. 41. Structure fine de la raie $\lambda=4686$ Å de l'hélium ionisé. Corrélation de la théorie et de l'expérience

Mais comme $j=l\pm 1/2$, alors, par exemple, pour $n=2$, j prend la valeur de 1/2 pour les termes s ($l=0$); par suite, les sous-niveaux du terme s, $j=1/2$ et du terme p, $j=1/2$ coïncident. De même pour $n=3$ les sous-niveaux $3p$, $j=3/2$ et $3d$, $j=3/2$ coïncident également entre eux. Donc pour $n=2$ (terme principal de la série de Balmer) on n'obtient que deux sous-niveaux au lieu de trois; pour $n=3$, trois sous-niveaux au lieu de cinq, etc. Il faut ensuite tenir compte de ce que d'après la formule (74.16) la correction ΔT décroît rapidement avec l'augmentation du nombre quantique principal (elle est inversement proportionnelle au cube de n). Par suite la structure fine des raies de la série de Balmer se définit pratiquement par la dualité du niveau fondamental $n=2$.

Sur la figure 41 on a donné la structure de la raie He^+ $\lambda=4686$ Å. Comme d'après la formule (74.16) la décomposition est proportionnelle à Z^4, dans le cas de l'hélium ($Z=2$) l'écart entre les composantes est de 16 fois supérieur que dans le cas de l'hydrogène. Comme on le voit d'après le dessin, il y a concordance entre la théorie et l'expérience. Cependant il y a aussi des divergences. Ces dernières constitueront l'objet du paragraphe suivant.

§ 75. Déplacement des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène

A la fin du paragraphe précédent on a indiqué que suivant la formule (74.16), constituant une conséquence directe de l'équation de Dirac, les sous-niveaux de mêmes nombres quantiques j et de même nombre quantique principal n doivent coïncider entre eux. Au nombre quantique principal $n=2$ (terme fondamental de la série de Balmer) correspondent trois sous-niveaux $2^2S_{1/2}$; $2^2P_{1/2}$ et $2^2P_{3/2}$ (pour la signification des symboles voir § 72). Deux de ces sous-niveaux, à savoir $2^2S_{1/2}$ et $2^2P_{1/2}$, doivent coïncider entre eux, car leur nombre $j=1/2$ est le même. Le troisième terme $2^2P_{3/2}$ doit se trouver plus haut à la distance de 0,365 cm^{-1}. Les transitions des niveaux $n=3$ aux niveaux $n=2$ entraînent la structure fine de la raie rouge de la série de Balmer de l'hydrogène H_α. La structure de cette raie a été l'objet d'un grand nombre d'études mais les résultats des travaux antérieurs étaient contradictoires : certains des chercheurs y ont trouvé une confirmation complète de la formule de la structure fine, tandis que d'autres y décelèrent des divergences. La raison de cette discordance réside exclusivement dans la difficulté expérimentale de l'étude, même par les méthodes optiques les plus fines, de la structure d'un groupe de raies très serrées de largeur assez grande. Dans les années cinquante (1947-1950) on a mis en œuvre des méthodes complètement nouvelles de spectroscopie dite microhertzienne. Il s'agit en effet de distances entre des sous-niveaux qui pour le nombre quantique principal $n=2$ n'appartiennent plus au domaine optique et se trouvent déjà dans la gamme des ondes microhertziennes. Ainsi, par exemple, à l'écart entre les sous-niveaux $2^2P_{1/2}$ et $2^2P_{3/2}$ correspond la fréquence de 10 950 mégahertz/s et la longueur d'onde $\lambda=2{,}74$ cm. Les dérogations

mentionnées à la formule de Dirac observées par quelques-uns des premiers chercheurs correspondaient à un déplacement du niveau $2^2S_{1/2}$ relativement au niveau $2^2P_{1/2}$ de 0,03 cm^{-1}. Ce déplacement correspond à une fréquence d'environ 1000 mégahertz/s, alors que la précision de la mesure permise par la technique expérimentale contemporaine la plus élaborée atteint dans la gamme des ondes microhertziennes au maximum 1 mégahertz/s, ce qui est absolument inaccessible aux méthodes optiques.

Dans les travaux de Lamb-Retherford pour détecter le déplacement du niveau $2^2S_{1/2}$ fut utilisée la méthode suivante. Un faisceau rectiligne d'atomes d'hydrogène (voir § 69) était soumis au préalable à un bombardement par des électrons qui faisait passer une partie des atomes de l'état normal $1^2S_{1/2}$ à l'état excité $2^2S_{1/2}$ (énergie d'excitation 10,2 eV). La transition directe avec émission de cet état dans l'état normal était interdite par les règles de sélection du nombre quantique l, car à cette transition correspond $\Delta l=0$, alors que les règles de sélection (§ 65) autorisent les transitions $\Delta l=\pm 1$. Grâce à quoi les atomes excités séjournent dans l'état $2^2S_{1/2}$ un intervalle de temps prolongé (atomes dits métastables; voir § 106). Ce flux d'atomes d'hydrogène fortement excités était recueilli par un détecteur constitué par une plaque de tungstène. En frappant la surface métallique les atomes excités se déchargeaient en cédant leur énergie aux électrons de conduction du métal que cet apport libérait en créant un courant électronique. L'intensité de ce courant électronique sert justement de mesure au nombre d'atomes métastables frappant le détecteur.

Si, toutefois, le flux d'atomes métastables avant d'atteindre le détecteur était soumis à l'action d'un champ électromagnétique de fréquence hertzienne, alors sous l'influence de ce champ de fréquence appropriée les atomes métastables passeraient à d'autres états. Notamment, si le niveau $2^2S_{1/2}$ ne coïncide pas en fait avec le niveau $2^2P_{1/2}$, mais se trouve au-dessus à une distance de 0,03 cm^{-1} (ce qui correspond à 1000 mégahertz/s), alors sous l'influence du champ se réaliseront des transitions de deux sortes : pour une fréquence de l'ordre de 10 000 mégahertz/s ($10\,950-1000\approx \approx 10\,000$), les atomes passeront de l'état $2^2S_{1/2}$ à l'état $2^2P_{3/2}$ en absorbant l'énergie du champ et, pour une fréquence de 1000 mégahertz/s, les atomes métastables $2^2S_{1/2}$ passeront à l'état $2^2P_{1/2}$ par émission forcée *) (absorption négative voir t. I, § 101). Dans l'état $2P$, par contre, les atomes atteignent si rapidement l'état normal qu'ils parviennent déjà déchargés jusqu'au détecteur de leur grande énergie excédentaire. Ainsi donc, l'action des ondes électromagnétiques se manifeste par la suppression des états métastables, la diminution du nombre d'atomes métastables conduisant à la chute du courant électronique du détecteur. L'effet sera particulièrement sensible s'il y a résonance entre les fréquences des ondes hertziennes et la

*) Au cas de non-coïncidence des niveaux $2^2S_{1/2}$ et $2^2P_{1/2}$ sont également possibles les transitions spontanées $2^2S_{1/2}\rightarrow 2^2P_{1/2}$. Or comme la probabilité de transition est proportionnelle au cube de la fréquence, par suite du rapprochement de ces niveaux la probabilité de la transition est extrêmement faible.

distance entre les niveaux d'énergie, la courbe de la variation du courant du détecteur en fonction de la fréquence des ondes hertziennes devant présenter des maximums aux points correspondants.

Ces maximums furent en fait observés et permirent d'établir avec certitude : a) que la distance entre les sous-niveaux $2^2P_{1/2}$ et $2^2P_{3/2}$ est de 0,365 cm^{-2}, *comme l'exige la formule de Dirac;* b) que le niveau $2^2S_{1/2}$ est décalé relativement au niveau $2^2P_{1/2}$ *en contradiction avec la formule de Dirac* d'après laquelle les deux niveaux doivent coïncider.

Ces résultats expérimentaux ont sérieusement attiré l'attention. Cet intérêt est bien compréhensible, car le problème concerne les propriétés fondamentales des particules élémentaires auxquelles appartient l'électron. Actuellement la cause de ce décalage peut être considérée comme éclaircie, mais les constructions théoriques sur lesquelles s'appuie cette explication dépassent de loin le cadre de ce livre et ne peuvent y être exposées. En renvoyant le lecteur aux articles consacrés à cette question on se bornera ici à quelques remarques *). D'après les conceptions actuelles le « vacuum » physique n'est nullement un vide géométrique, mais est doué de certaines propriétés physiques. En particulier, il existe dans le vide des « oscillations zéro » du champ analogues aux oscillations zéro de l'oscillateur linéaire. Ces oscillations zéro agissent sur l'électron en l'obligeant de vibrer autour d'une certaine position moyenne en modifiant d'une petite grandeur son énergie potentielle moyenne, ce qui conduit à son tour au décalage des niveaux.

La question des raisons de ce déplacement des niveaux énergétiques de l'électron appartient au groupe de problèmes fondamentaux concernant la structure de l'électron, l'origine de sa masse, la nature du champ, etc. Tous ces problèmes sortent du cadre de la mécanique quantique et sont l'objet de l'étude de l'électrodynamique quantique. Quelques notions en ce domaine peuvent être puisées par le lecteur dans les articles cités en note de ce paragraphe.

§ 76. Doublets des métaux alcalins

La formule de la structure fine déduite au § 74 peut être généralisée au cas des métaux alcalins. Au § 67 on a vu que les spectres des métaux alcalins peuvent être interprétés à l'aide du modèle de l'électron rayonnant. Dans ce cas, toutefois, l'action perturbatrice de la « carcasse » composée de $Z-1$ électrons restants se traduit par la représentation des termes non pas par la formule de Balmer R/n^2, mais par la formule de Rydberg $\frac{R}{(n+\sigma)^2} \equiv$ $\equiv R/n^{*2}$, où n^* est le nombre quantique principal effectif. Si on écrit cette formule sous la forme $RZ_{\text{eff}}^2/(n+\sigma)^2$, on pourra l'appliquer non seulement

*) Voir l'article de J. Smorodinski, UFN, t. XXXIX, 325 (1949), ainsi que l'article d'un exposé plus accessible de V. Weisskopf, UFN, t. XLI, 165 (1950). Voir de même le recueil d'articles sous la rédaction de D. Ivanenko, *Déplacement des niveaux d'électrons atomiques*, IL, 1950 (en russe).

aux atomes neutres des métaux alcalins ($Z_{eff}=1$) mais également aux ions à un seul électron de valence, par exemple à $Mg^+(Z_{eff}=2)$, à $Al^{++}(Z_{eff}=3)$, etc. Ensuite au lieu d'introduire la correction dans le dénominateur du terme de Balmer et d'écrire la formule de Rydberg sous la forme $\frac{RZ_{eff}^2}{(n+\sigma)^2}$ on peut avec le même succès introduire la correction au numérateur et écrire la même formule sous la forme $R(Z-a)^2/n^2$, où n, comme dans la formule de Balmer, est le nombre quantique principal. On a déjà écrit sous cette forme la formule pour les termes des rayons X au t. I, § 36. La correction a a un contenu physique clair : $Z-a$ est la charge « effective » du noyau et, par suite, la quantité a caractérise l'effet d'écran du noyau exercé par la carcasse électronique.

Il est possible d'utiliser cette remarque à la généralisation semi-empirique de la formule de la structure fine au cas de métaux alcalins et des ions analogues. La formule de la structure fine (74.16) prend donc la forme

$$\Delta T=\frac{R\alpha^2(Z-a)^4}{n^3}\left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4n}\right).$$

On n'y obtient plus de sous-niveaux coïncidants, car les termes s, p, d eux-mêmes sont distincts. En accord avec les deux valeurs possibles de $j=l\pm\frac{1}{2}$ chaque terme donne naissance à deux sous-niveaux traduisant la structure en doublet des raies spectrales des métaux alcalins.

§ 77. Effet Zeeman anomal (complexe)

Tous les atomes possédant un électron rayonnant, c'est-à-dire les atomes H, He^+, Li^{++}, Be^{+++}, etc., de même que les atomes neutres du premier groupe de la classification périodique donnent dans un champ magnétique faible l'effet Zeeman anomal (complexe). Dans le cas de l'effet normal (simple) (t. I, § 77) on obtient, comme on le sait, trois raies en observant dans la direction perpendiculaire au champ et deux raies en observant dans la direction du champ. La grandeur de l'écart s'exprime dans ce cas par la formule de Lorentz

$$\Delta\nu=\frac{e\hbar}{2\mu c^2}\mathcal{H}\ \text{cm}^{-1}=14{,}67\cdot10^{-5}\mathcal{H}\ \text{cm}^{-1}. \qquad (77.1)$$

L'expérience montra que cette scission n'est observée que pour des raies ne possédant pas de structure fine (raies singulets); pour les doublets et une décomposition plus complexe (triplets, etc.) on obtient en règle générale un effet complexe : le nombre total des composantes devient plus grand et de plus pair, quant aux grandeurs des écarts elles ne coïncident pas avec l'écart de Lorentz normal.

Sur la figure 42 sont donnés trois exemples de l'effet Zeeman : sur l'unique raie de zinc l'effet obtenu est normal (simple) ; sur le doublet

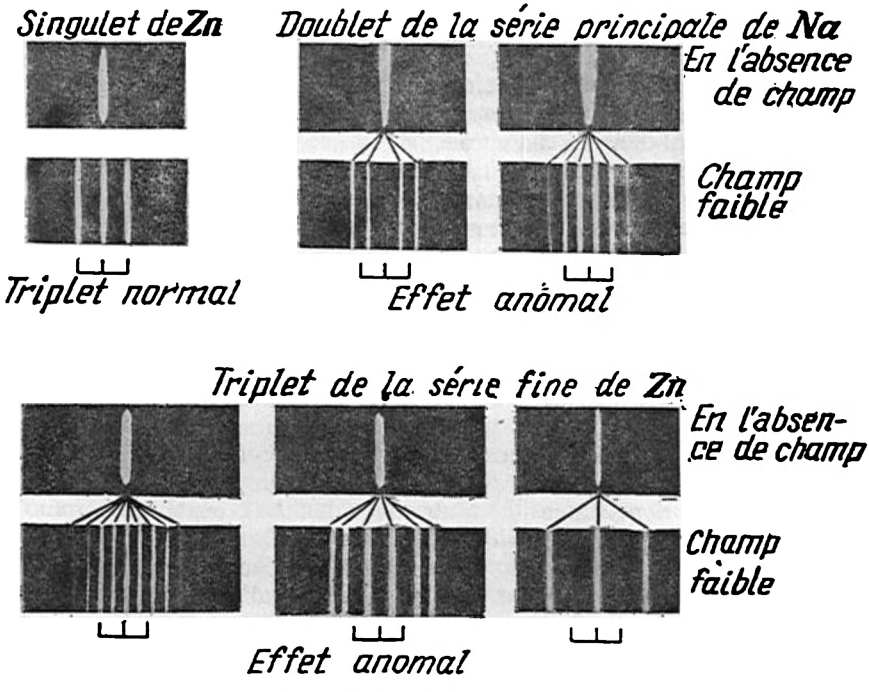


Fig. 42. Effet Zeeman normal et anomal en observation perpendiculaire au champ magnétique

du sodium, l'effet est anomal (complexe) avec 10 composantes; sur le triplet du zinc, l'effet est aussi anomal avec 18 composantes. Quant à la grandeur de l'écart dans l'effet anomal elle se conforme à une loi remarquable : *la grandeur de l'écart dans un effet anomal est toujours une fraction rationnelle de l'écart normal de Lorentz;* par exemple, en désignant l'écart normal (77.1) par ν_L on obtient les composantes de la décomposition de la série principale :

$$^2S_{1/2}-{}^2P_{1/2}: \quad \pm\frac{2}{3}\nu_L, \quad \pm\frac{4}{3}\nu_L;$$

$$^2S_{1/2}-{}^2P_{3/2}: \quad \pm\frac{1}{3}\nu_L, \quad \pm\frac{3}{3}\nu_L, \quad \pm\frac{5}{3}\nu_L.$$

Comme on le voit, dans tous les cas le dénominateur de la fraction est le même et précisément 3. Pour la décomposition du triplet de la série principale (par exemple du triplet du zinc, fig. 42) on obtient également le dénominateur 2 caractéristique, les écarts s'exprimant dans ce cas par les fractions $1/2\,\nu_L$; $2/2\,\nu_L(=\nu_L)$, $3/2\,\nu_L$, etc.

§ 78. Théorie de l'effet Zeeman anomal (complexe). Champ faible

Le modèle vectoriel permet d'expliquer la raison de l'apparition de l'effet Zeeman anomal ainsi que toutes ses particularités. Examinons le comportement dans un champ magnétique de l'atome à un seul électron de valence. Comme on l'a déjà vu au § 74, en l'absence de champ les vecteurs **l** et **S**, par suite de l'existence entre ces vecteurs de l'interaction magnétique, sont animés de mouvement de précession relativement à la direction du moment cinétique total **j**. Si on place un tel atome dans le champ magnétique, les phénomènes se dérouleront autrement suivant que le champ est intense ou faible. La notion de champ « fort » et « faible » est dans ce cas la suivante : si la décomposition Zeeman due au champ est faible devant la séparation multiplet naturelle, le champ est dit faible. Il découle de cette définition que la valeur numérique d'un champ « faible » sera différente selon le cas. Ainsi, par exemple, pour les raies d'hydrogène à cause du resserrement des séparations intrinsèques des composantes multiplets un champ de 8000 œrsteds sera déjà intense et pour le lithium un champ intense est celui dont l'intensité est au moins de 50 000 œrsteds.

Examinons d'abord l'action d'un champ faible. Dans ce cas l'interaction des vecteurs **l** et **S** entre eux est de beaucoup supérieure à leur interaction avec le champ. Il est par suite non rationnel d'étudier **l** et **S** séparément et il vaut mieux étudier leur résultante **j**. Dans le champ magnétique extérieur $\mathbf{j}^2$, c'est-à-dire la valeur numérique du moment cinétique, reste une constante du mouvement, mais le vecteur **j** n'est pas une constante du mouvement, car sa direction varie. En effet, au moment mécanique **j** est lié le moment *magnétique* qui lui est associé, par suite, l'atome se conduit dans le champ extérieur comme une toupie et comme un aimant. Le champ extérieur tend à assigner à l'atome-aimant sa propre direction, mais les propriétés gyroscopiques de l'atome l'en empêchent. Comme d'autre part la valeur numérique $|\mathbf{j}|$ et sa projection sur la direction du champ (c'est-à-dire l'angle entre **j** et la direction du champ) se conservent, le seul mouvement autorisé à l'atome est le mouvement de précession. Vu que le champ extérieur $\mathcal{H}$ est relativement faible devant le champ intérieur liant **l** et **S**, la pulsation de la précession **j** relativement à la direction du champ $\mathcal{H}$ est de beaucoup inférieure à la pulsation de la précession intérieure de **l** et de **S** relativement à **j**.

L'énergie additionnelle acquise par l'atome dans le champ est l'énergie du dipôle magnétique de moment magnétique $\mathbf{M}_j$ dans le champ $\mathcal{H}$, c'est-à-dire est égale à $-(\mathbf{M}_j\mathcal{H})$. Cette énergie additionnelle doit être assimilée à une petite perturbation, par suite la variation correspondante des niveaux d'énergie sera égale à la valeur moyenne $-\overline{(\mathbf{M}_j\mathcal{H})}$ qu'on doit justement calculer. Puisque ni le champ $\mathcal{H}$ ni l'angle entre $\mathbf{M}_j$ et $\mathcal{H}$ ne varient, le problème se réduit au calcul de la valeur moyenne $\overline{\mathbf{M}_j}$ pour un état non perturbé, c'est-à-dire dans l'hypothèse que le champ extérieur est absent.

A cette fin on construira avant tout les résultantes vectorielles correspondantes et nonobstant que les sens des vecteurs moments magnétiques orbital et du spin, par suite du signe négatif de la charge de l'électron, sont opposés à ceux des vecteurs associés du moment mécanique, pour simplifier le graphique on construira respectivement les vecteurs **l** et $\mathbf{M}_l$, **S** et $\mathbf{M}_s$ en les portant sur la même direction. Sur la figure 43 on a représenté le modèle vectoriel dont on a besoin : la composition des vecteurs **l** et **S** donne le vecteur **j**. Les vecteurs $\mathbf{M}_l$ et $\mathbf{M}_s$ pour la raison indiquée sont portés respectivement suivant les directions des vecteurs **l** et **S**. Cependant la direction du vecteur $\mathbf{M}_j$ ne coïncide pas avec celle du vecteur **j**. La raison en est que les relations $|\mathbf{M}_l|/|\mathbf{l}|$ et $|\mathbf{M}_s|/|\mathbf{S}|$ ne sont pas identiques, la seconde étant deux fois supérieure à la première :

$$\frac{|\mathbf{M}_l|}{|\mathbf{l}|}=\frac{e}{2\mu c}, \quad \frac{|\mathbf{M}_s|}{|\mathbf{S}|}=2\frac{e}{2\mu c}.$$

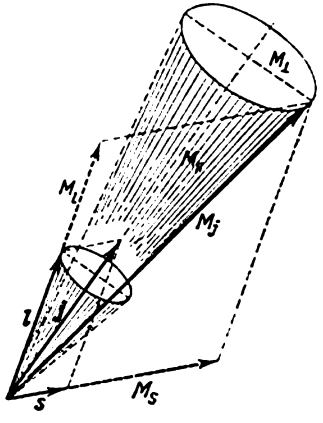


Fig. 43.

Comme on calcule la valeur moyenne de M_j *en l'absence* du champ extérieur et à cette condition la direction du vecteur moment cinétique total **j** est constante, le mouvement de précession de **l** et **S** relativement à la direction de **j** fait que le vecteur $\mathbf{M}_j$ se trouve entraîné dans le mouvement de précession relativement à la même direction (ou plus précisément relativement à son prolongement). Décomposons maintenant le vecteur $\mathbf{M}_j$ en deux composantes : l'une parallèle et l'autre perpendiculaire à **j** et désignons-les par $M_{||}$ et $M_\perp$. La valeur moyenne de $\mathbf{M}_j$ est égale à la somme des valeurs moyennes $\bar{M}_{||}+\bar{M}_\perp$. Mais vu que l'angle entre $\mathbf{M}_j$ et **j** se conserve la valeur moyenne de $\bar{M}_{||}$ est tout simplement conservée égale à $M_{||}$ et la valeur moyenne de $\bar{M}_\perp$ durant l'intervalle de temps grand devant la période du mouvement rapide de précession intérieure est nulle, car par suite de la précession de M_j à chaque valeur de $M_\perp$ au cours de cet intervalle de temps on peut opposer une valeur de signe contraire. Bref,

$$\bar{M}_j=M_{||},$$

et le problème s'est ramené au calcul de $M_{||}$.

Sur la figure 43 on voit que

$$M_{||}=M_l\cos(\mathbf{l},\mathbf{j})+M_s\cos(\mathbf{S},\mathbf{j})=\frac{eh}{2\mu c}\{l^*\cos(\mathbf{l},\mathbf{j})+2s^*\cos(\mathbf{S},\mathbf{j})\}. \qquad (78.1)$$

Les cosinus s'évaluent au moyen du même théorème de la trigonométrie élémentaire utilisé déjà pour le calcul de cos (**l**, **S**) (voir fig. 39) :

$$\cos(\mathbf{l},\mathbf{j})=\frac{l^{*2}+j^{*2}-s^{*2}}{2l^*j^*}, \quad \cos(\mathbf{S},\mathbf{j})=\frac{s^{*2}+j^{*2}-l^{*2}}{2s^*j^*}.$$

Portant ces valeurs de cosinus dans (78.1) on obtient

$$M_{||}=\frac{e\hbar}{2\mu c}\,\frac{3j^{*2}+s^{*2}-l^{*2}}{2j^*}=\frac{e\hbar}{2\mu c}\,j^*\,\frac{3j^{*2}+s^{*2}-l^{*2}}{2j^{*2}}=\frac{e\hbar}{2\mu c}\,gj^*, \tag{78.2}$$

où on a introduit la notation

$$g=\frac{3j^{*2}+s^{*2}-l^{*2}}{2j^{*2}}=1+\frac{j^{*2}+s^{*2}-l^{*2}}{2j^{*2}}$$

ou remplaçant l^*, s^*, j^* par leur valeurs

$$g=1+\frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)}. \tag{78.3}$$

Donc

$$\bar{M}_{j^*}=M_{||}=gj^*M_0=g\sqrt{j(j+1)}M_0, \tag{78.4}$$

où M_0 est le magnéton de Bohr. On voit que dans la formule (78.4) apparaît un nouveau facteur g s'exprimant par la formule (78.3). Ce facteur appelé facteur de Landé joue dans la théorie de l'effet Zeeman anomal (complexe) un rôle déterminant.

Le facteur de Landé peut être calculé préalablement pour tous les états des atomes à électron unique (s est toujours égal à 1/2!). Le tableau V des valeurs de g donné ci-dessous sera utile dans la suite.

Tableau V

Facteur de Landé pour les atomes à un électron rayonnant

		$j=1/2$	3/2	5/2	7/2
^2S	$l=0$	2			
^2P	1	2/3	4/3		
^2D	2		4/5	6/5	
^2F	3			6/7	8/7

Abordons maintenant le calcul des variations des niveaux d'énergie sous l'influence du champ extérieur $\mathcal{H}$. D'après ce qui a été dit

$$\Delta E=-(\mathbf{M}_j\mathcal{H})=-M_{||}\mathcal{H}\cos(\mathbf{j},\mathcal{H})=g\frac{e\hbar}{2\mu c}\mathcal{H}j^*\cos(\mathbf{j},\mathcal{H})=$$
$$=gM_0\mathcal{H}j^*\cos(\mathbf{j},\mathcal{H}). \tag{78.5}$$

Cette variation d'énergie des niveaux est quantifiée, car par suite de la quantification spatiale le produit $j\cos(\mathbf{j}\mathcal{H})$ égal au nombre quantique magnétique m peut prendre des valeurs choisies

$$m=j,\quad (j-1),\ \ldots,\ -(j-1),\ -j, \tag{78.6}$$

en tout $2j+1$ valeurs. Ainsi, la variation des niveaux d'énergie dans le champ magnétique extérieur est

$$\Delta E = gmM_0\mathcal{H}. \tag{78.7}$$

Tenant compte de (78.6) on voit que dans le champ magnétique chaque niveau d'énergie se décompose en $2j+1$ niveaux très serrés. Donc le niveau $^2S_{1/2}$ se scinde en deux sous-niveaux; le niveau $^2P_{1/2}$ également en deux sous-niveaux; le niveau $^2P_{3/2}$ en quatre, etc.

Calculons maintenant les fréquences rayonnées dans le champ magnétique. D'après la condition des fréquences on a

$$\hbar(\omega+\Delta\omega)=(E_1+\Delta E_1)-(E_2+\Delta E_2).$$

Considérant que $E_1-E_2=\hbar\omega$, où ω est la pulsation en l'absence de champ, on obtient

$$\hbar\,\Delta\omega=\Delta E_1-\Delta E_2=(m_1g_1-m_2g_2)M_0\mathcal{H}=(m_1g_1-m_2g_2)\frac{e\hbar}{2\mu c}\mathcal{H}.$$

Pour trouver $\Delta\nu$ en cm^{-1} il faut diviser par $\hbar c$:

$$\Delta\nu=(m_1g_1-m_2g_2)\frac{e}{2\mu c^2}\mathcal{H}.$$

Admettons pour unité de l'écart l'écart normal de Lorentz

$$\nu_L=\frac{e}{2\mu c^2}\mathcal{H}\ \text{cm}^{-1};$$

alors dans ces unités

$$\Delta\nu=m_1g_1-m_2g_2. \tag{78.8}$$

C'est bien la formule de décomposition de l'effet Zeeman anomal.

Pour le calcul des écarts au moyen de la formule (78.8) il faut tenir compte de ce que tous les deux sous-niveaux ne se combinent pas toujours : les possibilités de transitions sont limitées par la règle de sélection pour le nombre quantique magnétique $\Delta m=0, \pm 1$ (§ 65). A des fins d'illustration calculons l'écart du doublet de tête de bande de la série principale du sodium (raie D) composé de raies

$$\lambda=5895{,}930\ \text{Å}, \quad {}^2P_{1/2}-{}^2S_{1/2},$$
$$\lambda=5889{,}963\ \text{Å}, \quad {}^2P_{1/2}-{}^2S_{3/2}.$$

Cherchons d'abord l'écart entre les niveaux isolés, c'est-à-dire la valeur du produit mg, puis calculons la différence $m_1g_1-m_2g_2$ pour les transitions vérifiant les règles de sélection $\Delta m=0, \pm 1$. Les valeurs du facteur de Landé sont empruntées au tableau V. Les résultats de l'évaluation de mg sont donnés au tableau VI.

On peut maintenant rechercher l'écart entre les raies *)

*) On a indiqué par des flèches les transitions satisfaisant aux règles de sélection.

Tableau VI

$^2S_{1/2}$		$l=0$	$j=1/2$	$g=2$
$m=$	$+1/2$			$-1/2$
$mg=$	$+1$			-1
$^2P_{1/2}$		$l=1$	$j=1/2$	$g=2/3$
$m=$	$+1/2$			$-1/2$
$mg=$	$+1/3$			$-1/3$
$^2P_{3/2}$		$l=1$	$j=3/2$	$g=4/3$
$m=$	$+3/2$	$+1/2$	$-1/2$	$-3/2$
$mg=$	$+6/3$	$+2/3$	$-2/3$	$-6/3$

1. Raie D_1 : $^2P_{1/2}-{}^2S_{1/2}$, $\lambda=5895{,}930$ Å.

Etat initial	$m=+\frac{1}{2}$		$-\frac{1}{2}$
	$mg=+\frac{1}{3}$		$-\frac{1}{3}$
Etat final	$mg=+1$		-1
Ecart	$\Delta\nu=+\frac{4}{3}, +\frac{2}{3}, -\frac{2}{3}, -\frac{4}{3}$.		

Fréquemment on l'écrit sous forme abrégée

$$\Delta\nu=\frac{+4,\ +2,\ -2,\ -4}{3}.$$

2. Raie D_2 : $^2P_{3/2}-{}^2S_{1/2}$, $\lambda=5889{,}963$ Å.

Etat initial	$m=+\frac{3}{2}$,	$+\frac{1}{2}$,	$-\frac{1}{2}$,	$-\frac{3}{2}$
	$mg=+\frac{6}{3}$,	$+\frac{2}{3}$,	$-\frac{2}{3}$,	$-\frac{6}{3}$
Etat final	$mg=$	$+1$	-1	
Ecart	$\Delta\nu=\frac{+5,\ +3,\ +1,\ -1,\ -3,\ -5}{3}$.			

Comme on le voit, les deux raies donnent $4+6=10$ composantes. Sur la figure 44 sont donnés les schémas des niveaux ainsi qu'un rapprochement de la théorie avec l'expérience.

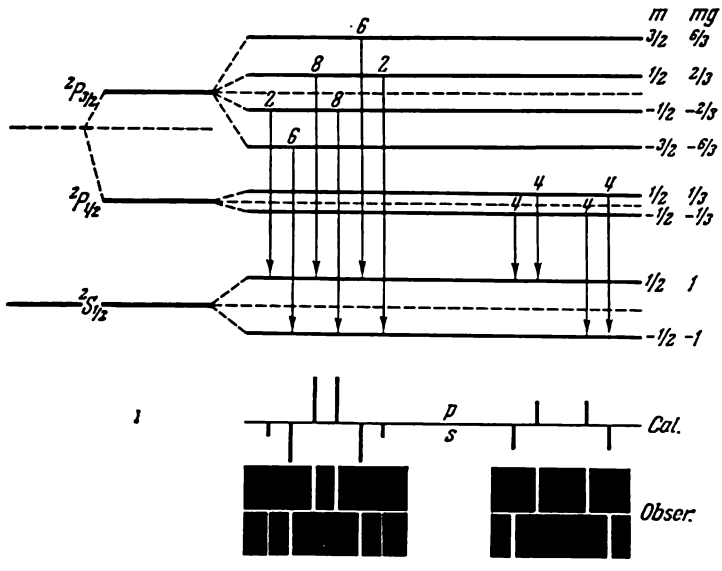


Fig. 44. Décomposition du doublet de la série principale du sodium

§ 79. Théorie de l'effet Zeeman anomal. Champ fort

En 1912 Paschen et Back découvrirent un phénomène intéressant et important. Il apparaît que dans des champs très intenses l'effet Zeeman anomal redevient normal : la figure complexe (anomale) de décomposition est remplacée par le triplet normal (simple) de Lorentz. Ce phénomène est appelé transformation magnéto-optique ou effet Paschen-Back. Le modèle vectoriel permet aussi d'expliquer simplement ce phénomène.

On appelle dans ce cas champ fort le champ qui entraîne une décomposition de beaucoup supérieure à la séparation intrinsèque des composantes multiplets (voir § 74). Il est facile de voir que la grandeur de l'écart peut être prise en qualité de mesure de l'énergie d'interaction. C'est pourquoi dans un champ fort l'énergie d'interaction de **l** et de **S** avec le champ dépasse de beaucoup l'énergie de leur interaction mutuelle. Dans ce cas il n'y a plus de raison de parler du vecteur **j**, car chacun des vecteurs **l** et **S** se conduit en première approximation indépendamment l'un de l'autre. L'énergie de perturbation de l'état stationnaire de niveau E sera maintenant tout simplement la somme

$$\Delta E = -[(\overline{\mathbf{M}_l \mathcal{H}}) + (\overline{\mathbf{M}_s \mathcal{H}})].$$

Selon la théorie des perturbations il faut prendre la moyenne pour un état non perturbé. Cet état dans le cas considéré est celui décrit par les vecteurs **l** et **S** entre lesquels la liaison a disparu. Dans ce cas les deux moments **l** et **S**

sont des constantes du mouvement, comme le sont également leurs projections l_z et S_z sur l'axe z. C'est pourquoi les angles entre l et l'axe z (direction du champ) et entre S et l'axe z restent constants et, par suite, du fait de la perturbation due au champ extérieur, chacun des vecteurs se trouve en mouvement de précession relativement à la direction du champ indépendamment de l'autre. Toutefois, la pulsation du mouvement de précession de S est deux fois plus grande que celle du mouvement de précession de l. Pour ce mouvement de précession la valeur moyenne de $\overline{\mathbf{M}_l}$ devient égale à la valeur moyenne de la projection de $\mathbf{M}_l$ sur la direction du champ, car la valeur moyenne de la composante normale durant l'intervalle de temps suffisamment grand devant la période du mouvement de précession est égale à zéro, c'est-à-dire

$$\overline{\mathbf{M}_l} = M_{lz} = -m_l \frac{e\hbar}{2\mu c} = -m_l M_0$$

et par analogie pour le moment magnétique du spin

$$\overline{\mathbf{M}_s} = M_{sz} = -2m_s \frac{e\hbar}{2\mu c} = -2m_s M_0.$$

On trouve donc

$$-(\overline{\mathbf{M}_l \mathcal{H}}) = -(\overline{\mathbf{M}_l} \mathcal{H}) = m_l M_0 \mathcal{H}$$

et

$$-(\overline{\mathbf{M}_s \mathcal{H}}) = -(\overline{\mathbf{M}_s} \mathcal{H}) = 2m_s M_0 \mathcal{H},$$

de sorte que

$$\Delta E = (m_l + 2m_s) M_0 \mathcal{H}.$$

Le nombre quantique magnétique m_l peut prendre $2l+1$ valeurs entières

$$m_l = l, \quad l-1, \quad \ldots, \quad 0, \quad \ldots, \quad -(l-1), \quad -l;$$

le nombre quantique magnétique du spin n'a que deux valeurs possibles :

$$m_s = +\frac{1}{2} \quad \text{ou} \quad -\frac{1}{2}.$$

La différence des énergies des deux niveaux est donc en première approximation égale à

$$(E_1 + \Delta E_1) - (E_2 + \Delta E_2) = \hbar(\omega + \Delta\omega),$$

d'où

$$\hbar \, \Delta\omega = \Delta E_1 - \Delta E_2 = (\Delta m_l + 2 \, \Delta m_s) M_0 \mathcal{H}.$$

L'écart $\Delta\nu$ en cm^{-1} sera égal à

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E_1 - \Delta E_2}{hc} = (\Delta m_1 + 2 \, \Delta m_s) \frac{e}{2\mu c^2} \mathcal{H} \text{ cm}^{-1}. \tag{79.1}$$

La règle de sélection pour m_l exige que

$$\Delta m_l = 0, \quad \pm 1;$$

quant à m_s sa variation est limitée par la loi de conservation du spin: les transitions sont possibles entre les états aux projections du spin identiques, c'est-à-dire

$$\Delta m_s = 0.$$

C'est pourquoi la formule (79.1) donne finalement

$$\Delta\nu = 0, \quad \pm\Delta\nu_L,$$

autrement dit le triplet normal de Lorentz.

Un calcul plus précis de la décomposition doit tenir compte de l'interaction des vecteurs **l** et **S**. L'énergie de cette interaction est du même ordre de grandeur que l'énergie d'interaction de la décomposition naturelle (dans le cas considéré celle des doublets) des raies (voir § 73). Comme cette décomposition est faible devant la scission dans un champ magnétique fort, la prise en compte de l'interaction des vecteurs **l** et **S** conduit à la structure fine de la décomposition de l'effet Paschen-Back.

Kapitsa étudia l'effet Zeeman dans des champs magnétiques hyperintenses obtenus au moyen d'une méthode mise au point par ce chercheur. Il utilisa des champs d'intensité s'élevant jusqu'à 320 000 Oe et en qualité d'objets d'expérience il avait choisi le doublet de bérillium et la raie du zinc 4680 Å. Au cas du bérillium dans des champs d'intensité maximale l'écart a atteint 5,5 Å tandis que la séparation doublet du niveau normal était de 0,65 Å. Des conditions favorables furent ainsi créées à la réalisation de l'effet Paschen-Back qui s'observait dans ces conditions, la séparation étant pour tous les cas proportionnelle à l'intensité du champ, en complète concordance avec la théorie*).

*) La méthode d'obtention de champs magnétiques hyperintenses mise au point par P. Kapitsa est décrite dans les articles de P. Kapitsa où il expose d'une façon brillante ses idées. Ces articles sont insérés dans le livre récemment paru de P. Kapitsa, *Expérience. Théorie. Applications.* Naouka, 1974 (en russe).

CHAPITRE VIII

ATOMES À ÉLECTRONS MULTIPLES

§ 80. Principe d'indiscernabilité des particules identiques

Jusque-là on avait affaire à des atomes ou des ions dont le spectre était déterminé par les mouvements d'un seul électron. C'étaient soit des systèmes hydrogénoïdes composés du noyau et d'un électron unique, soit des atomes des métaux alcalins dont le spectre était également fonction du mouvement d'un seul électron, à savoir de l'électron de valence ou de l'électron rayonnant. On passera maintenant à l'étude de systèmes à électrons multiples et pour cela on commencera par l'énoncé et la discussion des particularités des systèmes composés d'un certain nombre de particules absolument identiques, disons des électrons. De tels systèmes possèdent en mécanique quantique des propriétés particulières se dégageant du *principe* dit *d'indiscernabilité des particules identiques*. Dans le dessein de formuler ce principe examinons l'ensemble de particules identiques quelconques. Un bon exemple de telles particules peut être fourni par des systèmes de plusieurs électrons. Ces derniers, comme on le sait, jouissent de la propriété étonnante de ne pouvoir être distingués d'aucune façon l'un de l'autre. Supposons maintenant qu'on a changé de place deux électrons par permutation. Comme les électrons sont absolument indiscernables, cette permutation n'entraînera aucune modification et ne pourra être décelée expérimentalement : deux états, avant et après la permutation des particules, doivent être considérés comme un même état, car ils ne peuvent être distingués l'un de l'autre. Ce fait a dans la mécanique quantique certaines conséquences qu'on ne rencontre pas en mécanique classique.

Pour comprendre l'inéluctable nature de ces faits spécifiques énonçons la propriété décrite de l'indiscernabilité des systèmes de particules identiques de la façon suivante : *dans des systèmes de microparticules identiques sont possibles des transitions conduisant à des états indiscernables expérimentalement.* Cela étant, on peut décrire de la façon suivante la différence entre les propriétés des systèmes de particules identiques en physique macroscopique et en physique quantique. Dans la mécanique classique (domaine macroscopique) aux particules formant le système, même absolument identiques, on peut attacher des étiquettes portant des numéros d'ordre. Cela permet de suivre le mouvement de chaque particule possédant un numéro d'ordre et partant pouvant être identifiée parmi d'autres particules. Pour fixer les idées supposons que notre système est composé de deux

particules, par exemple de deux électrons. Attachons les numéros 1 et 2 à ces électrons. Dans le domaine macroscopique les particules parcourent des trajectoires bien définies et on peut ainsi suivre le mouvement des électrons sur ces trajectoires en déterminant, par exemple, en quel point se trouve au moment donné l'électron 1 et en quel point l'électron 2. La numération dans ce cas a une signification bien déterminée.

Il en va tout autrement dans le domaine quantique. Il découle déjà des relations d'incertitude que pour les microparticules la notion de trajectoire perd son sens. Considérons, par exemple, la collision de deux microparticules. Si même à un certain moment avant le choc les particules étaient localisées séparément l'une de l'autre, aux instants ultérieurs les paquets d'ondes représentant le mouvement de ces particules se chevaucheraient et la distinction des particules perdrait son sens.

Supposons que l'état du système à un certain moment est décrit par la fonction d'onde $\psi(x_1, x_2)$, x_1 désignant l'ensemble de toutes les coordonnées d'une particule et x_2, l'ensemble des coordonnées de la seconde particule. Notons qu'il s'agit de coordonnées cartésiennes. Introduisons l'*opérateur de permutation* P dont l'action consiste à changer de place les particules. En appliquant cet opérateur à la fonction $\psi(x_1, x_2)$ on obtient la fonction décrivant le système ayant subi une permutation de particules, c'est-à-dire $\psi(x_2, x_1)$. En vertu du principe d'indiscernabilité des particules identiques on ne peut distinguer le système obtenu du système initial. Autrement dit, pour des états non dégénérés la fonction d'onde $P\psi(x_1, x_2)$ ne peut différer de la fonction $\psi(x_1, x_2)$ que d'un facteur constant. Bref,

$$P\psi(x_1, x_2)=\psi(x_2, x_1)=a\psi(x_1, x_2). \tag{80.1}$$

En appliquant une seconde fois l'opérateur P on revient évidemment à l'état initial

$$P^2\psi(x_1, x_2)=P\psi(x_2, x_1)=Pa\psi(x_1, x_2)=a^2\psi(x_1, x_2)=\psi(x_1, x_2), \tag{80.2}$$

d'où la valeur propre de l'opérateur P^2 est $a^2=1$ et les valeurs propres de l'opérateur P sont $a=\pm 1$. De sorte que

$$\psi(x_1, x_2)=\pm\psi(x_2, x_1) \tag{80.3}$$

et on voit maintenant que le principe d'indiscernabilité des particules identiques entraîne une propriété de symétrie déterminée de la fonction d'onde. En effet, de (80.3) il découle que dans la permutation des particules la fonction d'onde soit ne varie pas, soit change de signe. La fonction d'onde qui ne varie pas dans la permutation des particules est dite *symétrique* par rapport à ces particules et la fonction d'onde qui dans la permutation des particules ne change que son signe est appelée *antisymétrique. Ces deux fonctions expriment le fait que l'état du système est symétrique par rapport à la position des particules qui le composent.* Dans le cas d'une fonction d'onde symétrique cela est évident, dans le cas d'une fonction antisymétrique la symétrie de l'état par rapport à la position des particules s'explique par le fait que le contenu physique est assigné non pas à la fonction d'onde elle-même, mais au carré de son module.

§ 81. Dégénérescence d'échange

Cette propriété remarquable que posèdent les systèmes à électrons multiples sera tout d'abord dégagée sur un exemple très schématisé de deux électrons se trouvant dans un champ très simplifié. Supposons que les deux électrons sont placés dans une boîte absolument identique à celle examinée au t. I, § 156 (fig. 45). Numérotons provisoirement les électrons et attribuons à l'un le chiffre 1 et à l'autre le chiffre 2; leurs coordonnées seront respectivement x_1 et x_2. L'opérateur de Hamilton pour un système de deux particules est sous sa forme générale

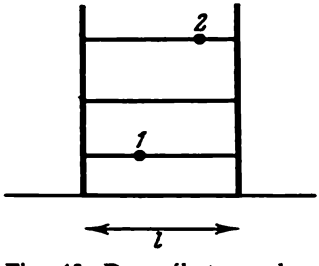


Fig. 45. Deux électrons dans une « boîte » (puits de potentiel)

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1+\Delta_2)+U_1+U_2+U_{12},$$

où U_1 et U_2 sont les énergies potentielles de chacun des électrons dans son champ et U_{12} l'énergie potentielle de leur interaction, c'est-à-dire l'énergie de leur répulsion coulombienne égale à e^2/r. L'équation de Schrödinger $H\psi=E\psi$ s'écrira donc :

$$(\Delta_1+\Delta_2)\psi+\frac{2m}{\hbar^2}(E-U_1-U_2-U_{12})\psi=0. \tag{81.1}$$

La fonction ψ dépend des coordonnées des deux particules

$$\psi=\psi(x_1, x_2),$$

l'opérateur Δ_1 n'agissant que sur la coordonnée x_1 et l'opérateur Δ_2, sur la coordonnée x_2. Dans le cas envisagé

$$\Delta_1=\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}, \quad \Delta_2=\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}.$$

Quant à l'énergie potentielle U_1 elle n'est fonction que de x_1 et U_2, que de x_2, U_{12} dépendant de x_1 et de x_2. Dans l'équation (81.1) en tenant compte de l'énergie d'interaction $U_{12}=\frac{e^2}{r_{12}}$ les variables ne sont pas séparables et pour sa solution il faut recourir à la théorie des perturbations. A l'approximation d'ordre zéro posons $U_{12}=0$ et on obtient

$$\frac{\partial^2\psi(x_1, x_2)}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2\psi(x_1, x_2)}{\partial x_2^2}+\frac{2m}{\hbar^2}[E-U_1(x_1)-U_2(x_2)]\psi(x_1, x_2)=0. \tag{81.2}$$

Dans cette équation les variables sont facilement séparables. Cherchons sa solution sous la forme du produit de deux fonctions

$$\psi(x_1, x_2)=\psi^{(1)}(x_1)\cdot\psi^{(2)}(x_2).$$

Portant dans (81.2) on obtient

$$\psi^{(2)}(x_2)\frac{d^2}{dx_1^2}\psi^{(1)}(x_1)+\psi^{(1)}(x_1)\frac{d^2}{dx_2^2}\psi^{(2)}(x_2)+$$
$$+\frac{2m}{\hbar^2}[E-U_1(x_1)-U_2(x_2)]\psi^{(1)}(x_1)\cdot\psi^{(2)}(x_2)=0.$$

Divisons par $\psi^{(1)}(x_1)\cdot\psi^{(2)}(x_2)$ et regroupons les termes

$$\left[\frac{1}{\psi^{(1)}(x_1)}\frac{d^2}{dx_1^2}\psi^{(1)}(x_1)-\frac{2m}{\hbar^2}U_1(x_1)\right]+$$
$$+\left[\frac{1}{\psi^{(2)}(x_2)}\frac{d^2}{dx_2^2}\psi^{(2)}(x_2)-\frac{2m}{\hbar^2}U_2(x_2)\right]=-\frac{2m}{\hbar^2}E.$$

Le premier crochet ne dépend que de x_1, le second que de x_2 et leur somme est constante. De sorte que chacun des crochets est égal isolément à une constante. Désignant ces constantes respectivement par $\frac{2m}{\hbar^2}E^{(1)}$ et $\frac{2m}{\hbar^2}E^{(2)}$ on obtient en premier lieu deux équations :

$$\frac{d^2}{dx_1^2}\psi^{(1)}(x_1)+\frac{2m}{\hbar^2}(E^{(1)}-U_1)\psi^{(1)}(x_1)=0, \tag{81.3}$$

$$\frac{d^2}{dx_2^2}\psi^{(2)}(x_2)+\frac{2m}{\hbar^2}(E^{(2)}-U_2)\psi^{(2)}(x_2)=0, \tag{81.4}$$

et ensuite on voit que

$$E^{(1)}+E^{(2)}=E,$$

c'est-à-dire que l'énergie du système est égale à la somme des énergies de ses parties, résultat en lui-même trivial; on devait s'y attendre, car par hypothèse l'interaction entre les électrons est inexistante.

On a obtenu deux équations (81.3) et (81.4) qui coïncident avec l'équation (156.1) du t. I; il est également évident que les conditions aux limites sont les mêmes dans les deux cas. Par suite, tous les résultats trouvés au § 156 sont applicables à nos équations. Donc les fonctions propres $\psi^{(1)}$ et $\psi^{(2)}$ sont :

$$\psi^{(1)}_{n_{x_1}}=\sin n_{x_1}\frac{\pi x_1}{l},$$

$$\psi^{(2)}_{n_{x_2}}=\sin n_{x_2}\frac{\pi x_2}{l},$$

où l représente les dimensions linéaires de la boîte. Les valeurs propres de l'énergie des deux électrons sont respectivement égales à

$$E^{(1)}_{n_{x_1}}=n^2_{x_1}\frac{\pi^2\hbar^2}{2ml^2},\quad E^{(2)}_{n_{x_2}}=n^2_{x_2}\frac{\pi^2\hbar^2}{2ml^2},$$

où n_{x_1} et n_{x_2} sont des entiers. La fonction propre du système est

$$\psi=\psi^{(1)}(x_1)\cdot\psi^{(2)}(x_2)=\sin n_{x_1}\frac{\pi x_1}{l}\cdot\sin n_{x_2}\frac{\pi x_2}{l}, \tag{81.5}$$

quant à l'énergie qui lui est associée elle est

$$E=E_1+E_2=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ml^2}(n_{x_1}^2+n_{x_2}^2).$$

Comparant ces résultats avec ceux trouvés au t. I, § 162 pour le cas d'un électron dans une boîte à trois dimensions, on voit sans peine que le problème du système de *deux* particules dans une boîte à une dimension est équivalent à celui d'*une* particule dans une boîte à *deux dimensions*, à savoir dans une boîte carrée de côté l. Par analogie avec la méthode utilisée au § 162 du t. I on peut maintenant pour une représentation parante des états possibles du système imaginer un réseau carré plan de pas $1/l$ (fig. 46). Il est évident qu'à chaque nœud de ce réseau correspondra un état (et un seul). Par exemple, à l'état dans lequel se trouve le premier électron sur le premier niveau ($n_{x_1}=1$) et le second électron sur le troisième niveau ($n_{x_2}=3$) correspond le point P de coordonnées $1/l$ et $3/l$. Cet état est décrit par la fonction

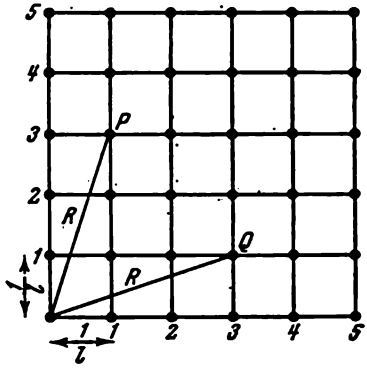


Fig. 46. Illustration des états possibles du système de deux électrons

$$\psi_1=\sin\frac{\pi x_1}{l}\sin 3\frac{\pi x_2}{l},$$

et l'énergie qui lui est associée sera égale à

$$E=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ml^2}(1^2+3^2)=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ml^2}R^2,$$

où R est le rayon vecteur mené vers P de l'origine des coordonnées.

Jusque-là on n'a pour ainsi dire rien obtenu de neuf, certains de nos résultats étant tout simplement triviaux. Mais il y a tout de même quelque chose de nouveau et même de particulièrement essentiel. Supposons qu'on ait permuté les électrons de sorte que le second électron se trouve maintenant sur le premier niveau et le premier, sur le troisième. L'état du système sera représenté par la fonction

$$\psi_2=\sin 3\frac{\pi x_1}{l}\sin\frac{\pi x_2}{l}$$

et occupera sur le réseau le point Q. De ce que les deux états occupent des points distincts il s'ensuit que ce sont des *états différents*, mais il leur correspond une même énergie, car R^2 a dans les deux cas une même grandeur. Il en sera de même pour d'autres combinaisons des nombres quantiques n_{x_1} et n_{x_2}.

On voit ainsi que l'état possédant une même énergie peut être obtenu de deux manières : soit comme

$$\psi_1=\psi^{(1)}(x_1)\psi^{(2)}(x_2),$$

soit comme

$$\psi_2=\psi^{(1)}(x_2)\psi^{(2)}(x_1).$$

Rappelons-nous maintenant que c'est seulement provisoirement qu'on a numéroté les électrons (p. 294). En fait, par suite de l'indiscernabilité complète des électrons il n'y a aucune différence entre les deux états considérés obtenus l'un de l'autre par permutation des électrons. Or dans le paragraphe précédent on a établi que la fonction d'onde du système de particules indiscernables doit être soit symétrique, soit antisymétrique dans la permutation des deux particules. Si deux particules n'interagissent pas l'équation de Schrödinger a pour solution les fonctions

$$\psi_1=\psi^{(1)}(x_1)\psi^{(2)}(x_2) \tag{81.6}$$

et

$$\psi_2=\psi^{(1)}(x_2)\psi^{(2)}(x_1). \tag{81.7}$$

Dans le cas général ces fonctions ne jouissent pas de propriétés de symétrie. Mais comme elles sont associées à une même énergie du système, il correspond à cette valeur de l'énergie toute combinaison linéaire des fonctions (81.6) et (81.7)

$$\psi=\alpha\psi_1+\beta\psi_2. \tag{81.8}$$

Les coefficients α et β à l'exception du cas où $n_{x_1}=n_{x_2}$ peuvent être choisis de façon que la fonction (81.8) soit symétrique ou antisymétrique dans la permutation des particules. En effet, pour $\alpha=\beta$ la fonction (81.8) est symétrique

$$\psi_S=\alpha(\psi_1+\psi_2)=\alpha\{\psi^{(1)}(x_1)\psi^{(2)}(x_2)+\psi^{(1)}(x_2)\psi^{(2)}(x_1)\}.$$

Si $\alpha=-\beta$, la fonction (81.8) est antisymétrique :

$$\psi_A=\alpha(\psi_1-\psi_2)=\alpha\{\psi^{(1)}(x_1)\psi^{(2)}(x_2)-\psi^{(1)}(x_2)\psi^{(2)}(x_1)\}.$$

Le facteur α s'obtient facilement de la condition de normalisation des fonctions u_s et u_a. Comme les fonctions ψ_1 et ψ_2 sont normées, $\alpha=1/\sqrt{2}$.

Jusque-là on a considéré les fonctions (81.6) et (81.7) comme des fonctions coordonnées des particules caractérisant leur localisation dans l'espace. Pour la description complète de l'état des particules il faut avoir en vue encore un paramètre, à savoir la projection du moment du spin S_z. Au paragraphe suivant on montrera que la prise en compte du spin dans la description de l'état du système de particules identiques conduit à l'énoncé de l'un des principes les plus importants de la mécanique quantique, le *principe* dit *d'exclusion* ou le *principe de Pauli.*

§ 82. Principe de Pauli

Au paragraphe précédent on a vu que pour satisfaire au principe d'indiscernabilité de particules il faut que l'état du système soit décrit par une fonction coordonnée symétrique ou antisymétrique. Envisageons le système

composé de deux particules identiques. Désignant l'ensemble de toutes les coordonnées aussi bien spatiales que du spin respectivement par les chiffres 1 et 2 on peut écrire les propriétés des fonctions de deux particules sous forme d'égalités

$$\psi_S(1, 2)=u_S(2, 1),$$
$$\psi_A(1, 2)=-u_A(2, 1).$$

Supposons pour simplifier que les deux particules n'interagissent pas et que l'état de chacune d'elles est décrit par les fonctions ψ_i et ψ_k. Alors les fonctions du système de particules prennent la forme

$$\left.\begin{aligned}\psi_S&=\frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_i(1)\psi_k(2)+\psi_i(2)\psi_k(1)\},\\ \psi_A&=\frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_i(1)\psi_k(2)-\psi_i(2)\psi_k(1)\}.\end{aligned}\right\} \tag{82.1}$$

Notons également que la fonction antisymétrique peut être représentée sous forme de déterminant

$$\psi_A=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\psi_i(1) & \psi_i(2)\\ \psi_k(1) & \psi_k(2)\end{vmatrix}. \tag{82.2}$$

Il est essentiel de remarquer pour la suite que dans les formules (82.1) et (82.2) les indices i et k représentent les numéros d'ordre des états stationnaires dans lesquels se trouve chacun des électrons. Comme on le sait déjà, dans le cas d'un électron dans le champ de forces central trois grandeurs, l'énergie, le moment cinétique et sa projection sur l'axe, ont dans l'état stationnaire des valeurs déterminées caractérisées par les nombres quantiques n, l, m, de sorte qu'à l'indice i sont associés trois nombres quantiques n_i, l_i, m_i, et à l'indice k, les trois nombres n_k, l_k, m_k.

Les raisonnements développés pour un système de deux particules, comme il a été indiqué au § 80, restent en vigueur également pour un système de n particules indiscernables. Dans ce cas si on néglige les interactions, ce système peut être considéré comme un ensemble de n systèmes isolés, l'énergie E du système tout entier étant égale à la somme des énergies des systèmes individuels

$$E=E_1+E_2+\ldots+E_n. \tag{82.3}$$

L'état du système est également décrit par le produit de fonctions

$$\psi=\psi_i(1)\psi_k(2)\ldots\psi_p(n), \tag{82.4}$$

comportant une dégénérescence d'échange : la permutation de tout couple de particules entraîne la variation de la fonction ψ; deux états dans lesquels tout couple d'électrons permute sont représentés dans l'espace de configuration à $3n$ dimensions par des points *distincts*. Quant à l'énergie elle reste la même.

Comme ne sont possibles que $n!$ permutations, à l'énergie (82.3) correspondent $n!$ fonctions de la forme (82.4). Par suite de cette dégénérescence l'état du système doit être décrit par une superposition linéaire des fonctions ψ

$$\psi=\sum_i c_i\Psi_i. \tag{82.5}$$

On peut construire $n!$ combinaisons linéaires de ce genre, mais parmi elles il y a une symétrique et une antisymétrique relativement aux coordonnées de *tout couple de particules*. La fonction symétrique s'obtient quand tous les c_i sont égaux à l'unité :

$$\psi_S=\frac{1}{\sqrt{n!}}\{\psi_1(1)\psi_2(2)\ldots\psi_p(n)+\psi_1(2)\psi_2(1)\ldots\psi_p(n)+\ldots\}, \tag{82.6}$$

où le facteur $1/\sqrt{n!}$ n'est introduit que pour la normalisation de la fonction. Il est facile de voir que la fonction (82.6) est réellement symétrique; en effet, la permutation de deux particules quelconques ne modifie que l'ordre des termes de la somme et ne change pas sa grandeur. On peut obtenir la fonction d'onde antisymétrique en composant le déterminant à partir des fonctions des particules individuelles $\psi_1(1)$, $\psi_2(1)$, $\psi_1(2)$, $\psi_2(2)$, etc.:

$$\psi_A=\frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix}\psi_1(1) & \psi_1(2)\ldots\psi_1(n)\\ \psi_2(1) & \psi_2(2)\ldots\psi_2(n)\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ \psi_n(1) & \psi_n(2)\ldots\psi_n(n)\end{vmatrix}. \tag{82.7}$$

L'antisymétrie de cette fonction relativement aux coordonnées de toutes les particules se dégage de ce que la permutation de deux particules (par exemple, de 1 et 2) est équivalente à la permutation de deux colonnes respectives du déterminant, ce dernier, comme on le sait, change de signe tout en conservant sa grandeur.

D'après ce qui a été dit au § 80, pour satisfaire au principe d'indiscernabilité de microparticules la fonction d'onde du système de particules doit être soit symétrique, soit antisymétrique. Il apparaît que dans la nature il existe également deux types de particules. Les unes, comme par exemple les photons, se caractérisent par le fait que leurs systèmes se décrivent par des fonctions symétriques; les autres, comme par exemple les électrons, les protons, les neutrons, se décrivent par des fonctions antisymétriques. Les particules du premier type sont appelées particules de Bose ou bosons, les particules du second type, les particules de Fermi ou fermions pour la raison qu'à l'ensemble des premières est applicable la statistique de Bose (Bose-Einstein) et à l'ensemble des secondes, la statistique de Fermi (Fermi-Dirac). Le critère d'après lequel ces particules se distinguent est leur spin : les particules de Bose ou bosons possèdent un spin entier (y compris le spin égal à zéro), les particules de Fermi ou fermions ont un spin demi-entier

(1/2, 3/2, 5/2, etc.). Cela découle de l'expérience et peut aussi être expliqué sur une base théorique.

Si la particule composée comprend plusieurs fermions (chacun possédant un spin demi-entier), elle appartient aux particules de Bose au cas où elle est constituée d'un nombre pair de particules (et, par suite, le spin total est entier) et aux particules de Fermi si elle comprend un nombre impair de particules.

Les électrons sont des fermions : leur spin est égal à 1/2. En qualité de généralisation des faits d'expérience on peut formuler la proposition suivante : *les systèmes d'électrons ne se rencontrent dans la nature que dans les états décrits par des fonctions d'ondes antisymétriques.* Cette proposition est appelée *principe de Pauli* ou principe d'exclusion, car ce principe a été énoncé (sous une autre forme) par Pauli encore avant l'apparition de la mécanique quantique.

Du principe de Pauli dans la formulation quantique mentionnée découle immédiatement une conséquence importante qui à proprement parler fut découverte d'abord : *dans un état quantique donné peut se trouver un électron au plus.* En effet, si dans un même état quantique se trouvaient deux électrons, cela signifierait que $\psi_k(1)=\psi_l(2)$ avec $k \neq l$. Mais comme l'état du système est décrit par une fonction antisymétrique, on a dans ce cas dans le déterminant (87.7) deux colonnes égales entre elles, or un tel déterminant est identiquement nul *). De sorte que $\psi_A \equiv 0$ et par suite, l'état ne se réalise pas.

Si l'interaction entre les moments orbital et de spin est faible, la fonction d'onde complète peut être représentée sous forme de produit de la fonction dépendant uniquement des coordonnées des particules par la fonction des seuls spins

$$\psi(1, 2, \ldots, n, s_1, s_2, \ldots, s_n)=\psi(q_1, q_2, \ldots, q_n)\varphi(s_1, s_2, \ldots, s_n), \quad (82.8)$$

où $q_1, q_2, \ldots, q_n$ sont l'ensemble de toutes les coordonnées de position des particules et $s_1, s_2, \ldots, s_n$, les variables (« coordonnées ») de leurs spins. La fonction d'onde complète construite de la sorte vérifiera l'équation de Schrödinger si la partie formée des seules coordonnées $\psi(q_1, \ldots, q_n)$ vérifie cette équation. Cela découle de ce que dans l'opérateur énergie utilisé dans l'équation de Schrödinger ne figurent pas les opérateurs agissant sur les variables du spin s_i.

Le principe de Pauli exige que la fonction d'onde complète (82.8) soit antisymétrique aussi bien relativement aux coordonnées de position que relativement aux variables du spin. Mais les deux fonctions ψ et φ chacune de son côté peuvent être symétriques comme antisymétriques. D'après le principe de Pauli seul leur produit doit être une fonction antisymétrique.

*) En effet, la permutation de deux colonnes identiques ne modifie pas le déterminant. Mais dans cette permutation le déterminant doit changer de signe. Les deux exigences ne peuvent être satisfaites simultanément que si le déterminant est identiquement nul.

Il est évident que la fonction Ψ sera symétrique si ψ et φ sont simultanément symétriques ou antisymétriques :

$$\psi_S^{(1)}=\psi_S\varphi_S, \quad \psi_S^{(2)}=\psi_A\varphi_A. \tag{82.9}$$

En effet, la permutation des particules ramène aussi bien à la permutation des coordonnées dans la fonction ψ qu'à la permutation des variables du spin dans φ. Si en outre les deux fonctions ou bien conservent leur signe ou bien le modifient simultanément, alors ψ_S ne varie pas, c'est-à-dire est symétrique dans la permutation des particules.

De façon analogue si l'une des fonctions, par exemple ψ, est antisymétrique et l'autre φ est symétrique ou inversement ψ est symétrique et φ antisymétrique, leur produit sera une fonction antisymétrique dans la permutation des particules. Il y a donc deux possibilités d'obtenir une fonction d'onde antisymétrique complète :

$$\psi_A^{(1)}=\psi_A\varphi_S; \quad \psi_A^{(2)}=\psi_S\varphi_A. \tag{82.10}$$

Aux paragraphes suivants on examinera en détail sur l'exemple d'un système de deux électrons de l'hélium la formation de telles fonctions d'onde complètes et leur symétrie.

La fonction de spin antisymétrique $\varphi_a(s_1, \ldots, s_n)$ peut être représentée approximativement de la même façon que ψ_a sous forme d'un déterminant composé de fonctions de spin d'électrons isolés. Il s'ensuit que quelle que soit la représentation de la fonction d'onde antisymétrique complète sous forme de $\Psi_a^{(1)}$ ou de $\Psi_a^{(2)}$, elle doit s'annuler si dans le système il y a deux électrons dans un même état quantique décrit par un système complet de nombres quantiques, c'est-à-dire par *tous les quatre* nombres quantiques n, l, j, m ou n, l, m_l, m_s. Ainsi, *il ne peut y avoir dans l'atome plus d'un électron aux valeurs données de tous les quatre nombres quantiques.* C'est justement l'énoncé élémentaire du principe de Pauli.

§ 83. Spectre de l'hélium. Parahélium et orthohélium

Passons maintenant à l'étude de systèmes concrets constitués de plusieurs particules identiques. L'exemple le plus simple de tels systèmes est fourni par les atomes ou les ions dont l'enveloppe électronique est composée de deux électrons. C'est l'atome de l'hélium et des ions assimilés : Li^+ ($Z=3$), Be^{++} ($Z=4$), B^{+++} ($Z=5$), etc. Arrêtons-nous sur la description du spectre de l'hélium en qualité d'exemple caractéristique. La particularité la plus remarquable du spectre de l'hélium est qu'on y rencontre les mêmes séries que dans les atomes des métaux alcalins, mais chaque série s'y trouve en double exemplaire : il y a deux séries principales aux limites différentes, deux séries fines et deux diffuses, etc. Ces seconds exemplaires des séries diffèrent toutefois des premières séries par leur structure : tandis que dans l'un des exemplaires les raies sont toujours normales (singulets), dans le second chacune d'elles se divise en trois raies en formant, comme on dit en spectroscopie, des triplets.

La plus connue des raies de l'hélium, la raie jaune D_3, est précisément celle qui a permis de le découvrir pour la première fois dans les protubérances solaires (le 18 août 1868). En réalité c'est un triplet aux longueurs d'ondes indiquées au tableau suivant :

Å	Intensité relative
5875,963	1
5875,643	3
5875,601	5

Comme on le voit dans le tableau, la distance séparant dans l'échelle des longueurs d'ondes les deux dernières raies n'est égale qu'à 0,042 Å, c'est pourquoi pendant longtemps ces raies étaient prises pour une raie unique et la raie caractéristique D_3 était considérée comme un doublet. Le triplet D_3 est le premier terme de la série diffuse des triplets. La série principale des triplets de l'hélium se trouve dans l'infrarouge du spectre. Par contre, les séries correspondantes des singulets sont principalement situées dans l'ultraviolet du spectre.

Par suite de cette forte différence dans la nature des séries spectrales et de leur doublement on formula au début l'hypothèse que l'hélium est en réalité un mélange de deux éléments dont l'un, précisément celui des séries triplets donnant, en particulier, la raie D_3, a été appelé orthohélium, tandis que l'autre donnant des séries singulets a été dénommé parahélium ou parhélium.

Cette hypothèse, comme on le croyait, se confirmait par le fait qu'on ne connaissait aucune combinaison entre des systèmes de niveaux d'énergie singulets et triplets, chaque système de séries (singulets ou triplets) étant fermé.

Cette hypothèse se révéla cependant fausse. Comme on le verra dans la suite, l'apparition de deux séries fermées fortement déplacées l'une par rapport à l'autre est la conséquence des propriétés de symétrie du système de deux électrons de l'hélium en rapport avec l'indiscernabilité des électrons, la nature fermée des séries s'expliquant par une règle de sélection spéciale dite d'interdiction d'intercombinaisons en vertu de laquelle les niveaux triplets ne se combinent qu'entre eux et les niveaux singulets entre eux.

On a donné à la figure 47 le schéma des niveaux d'énergie de l'atome de l'hélium en indiquant les transitions possibles. On y voit en particulier que l'interdiction d'intercombinaisons n'est pas une règle de sélection absolument rigide, car il existe une raie, il est vrai en qualité d'exception unique, de longueur d'onde 591,6 Å (ultraviolet extrême) qui se forme par combinaison du niveau triplet $^3P_{1,2}$ et du niveau singulet $^1S_0$.

Il serait erroné de croire que ces particularités des spectres constituent un menu détail n'intéressant que les objectifs étroits de la spectroscopie. En réalité, il s'y manifeste des traits très importants des systèmes à électrons multiples. C'est précisément pourquoi on s'y est arrêté pour plus de détail.

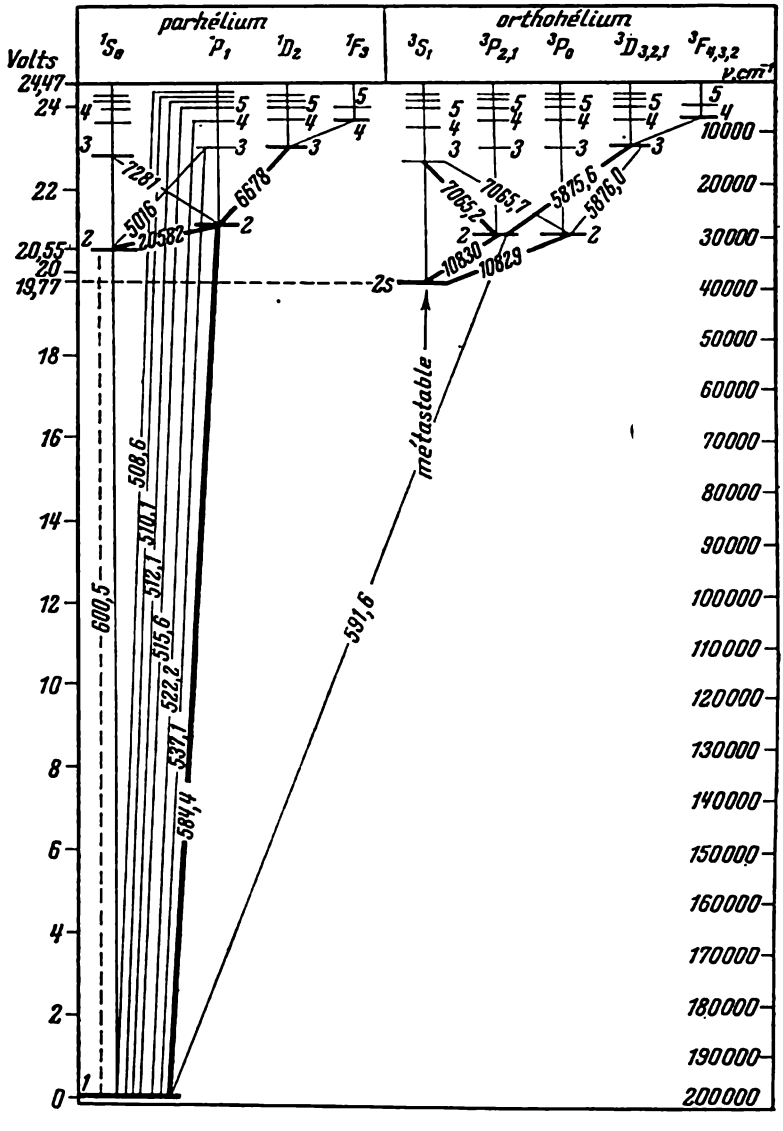


Fig. 47. Schéma des niveaux d'énergie des atomes d'hélium

§ 84. Equation de Schrödinger pour deux électrons dans un champ de forces central

Voyons maintenant la théorie de l'atome de l'hélium. Il nous faut tout d'abord reconnaître l'appareil mathématique utilisé pour la solution de problèmes des atomes à deux ou en général à plusieurs électrons. L'équation de Schrödinger utilisée dans le cas des atomes hydrogénoïdes et dans tous les autres raisonnements postérieurs ne convient que pour le cas d'un seul électron de valence. Pour des systèmes plus complexes elle doit être généralisée en conséquence.

Commençons par établir l'équation de Schrödinger pour le cas de deux électrons dans un champ coulombien central. Soit un système de deux électrons soumis à une charge immobile $+Ze$ concentrée à l'origine des coordonnées. L'hamiltonien de ce système se présente en mécanique classique sous la forme

$$H=\frac{1}{2m_1}(p_{x_1}^2+p_{y_1}^2+p_{z_1}^2)+\frac{1}{2m_2}(p_{x_2}^2+p_{y_2}^2+p_{z_2}^2)+U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \tag{84.1}$$

Les rayons vecteurs $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$ menés vers les électrons du centre du système, c'est-à-dire de l'origine des coordonnées, déterminent la position des ces particules. L'énergie potentielle $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est égale à la somme des énergies potentielles de Coulomb de l'attraction des électrons par le noyau plus l'énergie potentielle de répulsion des électrons de charges de même nom

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)=-\frac{Ze^2}{r_1}-\frac{Ze^2}{r_2}+\frac{e^2}{r_{12}}, \tag{84.2}$$

où r_{12} est la distance entre les électrons. Ainsi, l'hamiltonien classique du système est égal à

$$H=\frac{1}{2m_1}(p_{x_1}^2+p_{y_1}^2+p_{z_1}^2)+\frac{1}{2m_2}(p_{x_2}^2+p_{y_2}^2+p_{z_2}^2)+\left(-\frac{Ze^2}{r_1}-\frac{Ze^2}{r_2}+\frac{e^2}{r_{12}}\right). \tag{84.3}$$

Passons de cet hamiltonien classique à l'hamiltonien quantique en remplaçant les composantes de l'impulsion par des opérateurs

$$\left.\begin{aligned} p_{x_1}&=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_1}, \quad p_{y_1}=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y_1}, \quad p_{z_1}=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z_1},\\ p_{x_2}&=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_2}, \quad p_{y_2}=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y_2}, \quad p_{z_2}=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z_2}, \end{aligned}\right\} \tag{84.4}$$

où les indices 1 et 2 indiquent que la dérivation doit être effectuée en coordonnées soit du premier, soit du second électron. Faisons correspondre à l'énergie potentielle l'opérateur multiplication par la fonction coordonnée (84.2). On obtient ainsi l'opérateur

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m_1}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right)-\frac{\hbar^2}{2m_2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_2^2}\right)+$$
$$+\left(-\frac{Ze^2}{r_1}-\frac{Ze^2}{r_2}+\frac{e^2}{r_{12}}\right)\equiv-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{i=1,2}\frac{1}{m_i}\Delta_i+U(r_1, r_2). \tag{84.5}$$

Comme l'hamiltonien $\hat{H}$ dépend de six coordonnées, la fonction ψ dépend également de ces mêmes six coordonnées :

$$\psi=\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2). \tag{84.6}$$

L'équation de Schrödinger avec l'hamiltonien (84.5) et la fonction ψ (84.6) s'écrit sous la forme

$$(\Delta_1+\Delta_2)\psi+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r_1}+\frac{Ze^2}{r_2}-\frac{e^2}{r_{12}}\right)\psi=0, \tag{84.7}$$

où Δ_1 et Δ_2 sont des opérateurs de Laplace où la dérivation s'effectue respectivement en coordonnées du premier et du second électron.

Introduisons les notations :

$$\hat{H}_1=-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1-\frac{Ze^2}{r_1}, \tag{84.8}$$

$$\hat{H}_2=-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2-\frac{Ze^2}{r_2}, \tag{84.9}$$

$$\hat{U}_{12}=\frac{e^2}{r_{12}}. \tag{84.10}$$

A l'aide de ces notations l'équation de Schrödinger (84.7) peut être récrite sous la forme

$$(\hat{H}_1+\hat{H}_2+\hat{U}_{12})\psi=E\psi. \tag{84.11}$$

Si le terme U_{12} décrivant l'interaction des électrons disparaissait, l'équation obtenue

$$(\hat{H}_1+\hat{H}_2)\psi=E\psi \tag{84.12}$$

se diviserait facilement en deux équations dont chacune constituerait l'équation de Schrödinger pour un seul électron dans le champ coulombien d'un noyau immobile (problème de Kepler). En effet, la solution de l'équation (84.12) sera cherchée sous la forme du produit

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)=\psi_1(\mathbf{r}_1)\cdot\psi_2(\mathbf{r}_2). \tag{84.13}$$

Portons cette solution dans (84.12) et on obtient

$$\psi_2\hat{H}_1\psi_1+\psi_1\hat{H}_2\psi_2=E\psi_1\psi_2$$

ou après division par $\psi_1\psi_2$

$$\frac{1}{\psi_1}\hat{H}_1\psi_1+\frac{1}{\psi_2}\hat{H}_2\psi_2=E. \tag{84.14}$$

Cette équation peut évidemment être divisée en deux

$$\hat{H}_1\psi_1=E_1\psi_1, \quad \hat{H}_2\psi_2=E_2\psi_2, \tag{84.15}$$

où E_1 et E_2 sont des valeurs propres des hamiltoniens $\hat{H}_1$ et $\hat{H}_2$ respectivement. Ensuite des équations (84.15) et (84.14) il découle

$$E_1+E_2=E. \tag{84.16}$$

Mais les équations (84.15) une fois écrites sous une forme explicite

$$\begin{aligned} \Delta_1\psi_1+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E_1+\frac{Ze^2}{r_1}\right)\psi_1=0, \\ \Delta_2\psi_2+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E_2+\frac{Ze^2}{r_2}\right)\psi_2=0 \end{aligned} \tag{84.17}$$

constituent manifestement des équations du problème de Kepler écrites pour chacun des électrons séparément. Comme les électrons n'interagissent pas, le résultat fourni par l'égalité (84.16) est trivial : l'énergie du système composé de deux électrons n'interagissant pas entre eux est égale à la somme des énergies des deux électrons.

Si maintenant on veut tenir compte de l'interaction des électrons entre eux, c'est-à-dire si on conserve le terme $\hat{U}_{12}$ dans l'équation (84.11), on se heurtera aussitôt à des difficultés mathématiques, car cette équation ne se divise pas par substitution $\psi=\psi_1\psi_2$. Il faut donc utiliser pour résoudre cette équation des méthodes d'approximation dont un exemple sera fourni dans le paragraphe suivant.

§ 85. Théorie des perturbations pour des valeurs propres simples (non dégénérées)

Le problème qui nous intéresse est absolument analogue au célèbre problème de trois corps de la mécanique céleste : deux planètes attirées par le Soleil suivant la loi d'attraction de Newton interagissent également entre elles. La prise en compte de cette interaction correspondant à la solution exacte du problème de trois corps se heurte, comme on le sait, à des difficultés mathématiques insurmontables. Toutefois, en mécanique classique on a depuis longtemps développé des méthodes approximatives excellentes qui permettent d'obtenir des résultats avec une précision suffisante pour les objectifs pratiques de l'astronomie. Ces méthodes constituent la théorie dite des perturbations permettant de trouver la solution par approximations successives. La théorie des perturbations s'appuie sur le fait indiscutable que l'interaction des planètes est petite devant l'attraction exercée par le Soleil sur chacune d'elles. Dans l'approximation dite d'ordre zéro on ne tient pas compte de cette interaction et on obtient pour chaque planète une orbite non perturbée; dans les approximations suivantes on essaye de tenir compte des interactions en qualité de petites perturbations de ces orbites. Mais au cours du mouvement sur leurs orbites les deux planètes à des instants distincts se trouvent à des distances différentes r_{12} l'une de l'autre et l'énergie potentielle de leur interaction U_{12} varie en conséquence. La situation est évidemment très compliquée. Cependant la théorie des perturbations en mécanique classique aboutit au résultat suivant remarquable par sa simplicité. Il s'avère que l'énergie du mouvement perturbé en première approximation est simplement égale à l'énergie d'un mouvement non perturbé plus l'énergie moyenne d'interaction prise par rapport au mouvement non perturbé.

Il existe également en mécanique quantique une théorie des perturbations qui aboutit au résultat analogue à celui qu'on vient de décrire pour la mécanique classique. Les conditions existant dans les systèmes atomiques sont de beaucoup moins favorables que celles examinées dans le cas astronomique, car l'énergie d'interaction des électrons n'est pas petite devant l'énergie d'interaction de chacun d'eux avec le noyau. Il est, toutefois, remarquable que, nonobstant cette circonstance, dans nombre de cas déjà une première approximation donne des résultats tout à fait satisfaisants et entre autres également dans le cas de l'hélium qui, comme on l'a mentionné (t. I, § 115), a constitué la pierre d'achoppement pour la théorie de Bohr.

On fera connaissance dans ce paragraphe avec la théorie des perturbations de Schrödinger pour le cas de niveaux d'énergie simples, c'est-à-dire quand à chaque valeur propre de l'énergie correspond une fonction propre, et dans le paragraphe suivant on appliquera les résultats obtenus au problème de l'état normal de l'atome d'hélium.

Supposons que l'opérateur énergie du problème qui nous intéresse qu'on appellera « problème perturbé » ne diffère que très peu de l'opérateur énergie du problème pouvant être résolu de façon exacte. Par exemple, l'énergie potentielle du problème perturbé est supposée différente de celui non perturbé du terme $\varepsilon U'$, où ε est un paramètre petit sans dimensions

$$U=U^0+\varepsilon U'.$$

L'opérateur énergie du problème perturbé sera

$$\hat{H}=\hat{H}^0+\varepsilon\hat{U}', \tag{85.1}$$

où $\hat{H}^0$ est l'opérateur énergie du problème non perturbé. On suppose que le problème non perturbé

$$\hat{H}^0\psi^0=E^0\psi^0 \tag{85.2}$$

peut être résolu de façon exacte et qu'on connaît les fonctions propres ψ_n^0 et les valeurs propres E_n^0 *) étant donné que dans ce paragraphe on n'examinera que le cas quand à chaque valeur propre ne correspond qu'une seule fonction propre.

Le problème perturbé

$$\hat{H}\psi=E\psi \tag{85.3}$$

pour $\varepsilon=0$ devient non perturbé. Comme par hypothèse ε est un paramètre petit, on doit s'attendre à ce que les fonctions propres ψ_n et les valeurs

*) On suppose que l'opérateur $\hat{H}$ a un spectre *discret* de valeurs propres. La théorie des perturbations est applicable également au cas d'un spectre continu de valeurs propres. Comme on n'analyse pas ce cas dans le présent ouvrage on laissera de côté le problème du spectre continu de valeurs propres (voir en détail V. Fok, *Eléments de mécanique quantique*, Kouboutch, 1932).

propres E_n du problème perturbé ne diffèrent que de peu de ψ_n^0 et de E_n^0. On peut donc les représenter sous la forme

$$\psi_n = \psi_n^0 + \varepsilon\psi_n' + \varepsilon^2\psi_n'' + \ldots,$$
$$E_n = E_n^0 + \varepsilon E_n' + \varepsilon^2 E_n'' + \ldots$$

Les termes successifs constituent l'approximation d'ordre zéro, la première, la seconde et les approximations d'ordre supérieur. Or comme pour l'objectif posé on peut se contenter de la première approximation, on représentera ψ_n et E_n sous la forme

$$\psi_n = \psi_n^0 + \varepsilon\psi_n', \tag{85.4}$$
$$E_n = E_n^0 + \varepsilon E_n'. \tag{85.5}$$

Portons ces expressions dans l'équation perturbée de Schrödinger (85.3) en tenant compte de la forme de l'opérateur

$$(\hat{H}^0 + \varepsilon\hat{U}')(\psi_n^0 + \varepsilon\psi_n') = (E_n^0 + \varepsilon E_n')(\psi_n^0 + \varepsilon\psi_n').$$

En effectuant les opérations indiquées on obtient

$$\hat{H}^0\psi_0^n + \varepsilon\hat{H}^0\psi_n' + \varepsilon\hat{U}\psi_n^0 + \varepsilon^2\psi_n'\hat{U}' = E_n^0\psi_n^0 + \varepsilon E_n^0\psi_n' + \varepsilon E_n'\psi_n^0 + \varepsilon^2 E_n'\psi_n'.$$

On peut tout d'abord négliger ici les termes en ε^2 comme correspondants à des approximations d'ordre supérieur. Ensuite en vertu de (85.2) on peut également négliger le premier terme à gauche et le premier terme à droite. Recopions l'équation restante sous la forme

$$(\hat{H}^0 - E_n^0)\psi_n' = (E_n' - U')\psi_n^0. \tag{85.6}$$

On a obtenu une équation *inhomogène* dans laquelle le premier membre a la même forme que (85.2), mais dans le second membre se trouve une quantité inconnue E_n'. Pour trouver cette quantité profitons du théorème important suivant : pour qu'une équation inhomogène de la forme (85.6) puisse en principe être résolue, c'est-à-dire ait une solution continue, il faut que le second membre soit orthogonal à la solution de l'équation homogène correspondante

$$(\hat{H}^0 - E_n^0)\psi = 0,$$

c'est-à-dire à ψ_n^0.

A des fins de démonstration profitons de ce que l'opérateur énergie est auto-adjoint. Multiplions à gauche les deux membres de (85.6) par ψ_n^{0*} et intégrons sur tout l'espace :

$$\int \psi_n^{0*}(\hat{H}^0 - E_n^0)\psi_n'\, d\tau = \int \psi_n^{0*}(E_n' - \hat{U}')\psi_n^0\, d\tau.$$

Profitant de ce que $\hat{H}^0$ est auto-adjoint transformons le premier membre de la façon suivante :

$$\int \psi_n^{0*}(\hat{H}^0 - E_n^0)\psi_n'\, d\tau = \int \psi_n^{0*}\hat{H}^0\psi_n'\, d\tau - E_n^0 \int \psi_n^{0*}\psi_n'\, d\tau =$$
$$= \int (\hat{H}^0\psi_n^0)^*\psi_n'\, d\tau - E_n^0 \int \psi_n^{0*}\psi_n'\, d\tau = E_n^0 \int \psi_n^{0*}\psi_n'\, d\tau - E_n^0 \int \psi_n^{0*}\psi_n'\, d\tau = 0.$$

Ainsi, on obtient

$$\int \psi_n^{0*}(E_n' - \hat{U}')\psi_n^0 \, d\tau = 0,$$

d'où supposant que la fonction ψ_n^0 est normée on trouve

$$E_n' = \int \psi_n^{0*} \hat{U}' \psi_n^0 \, d\tau. \tag{85.7}$$

Mais le second membre de (85.7) n'est autre chose que la valeur moyenne quantique (voir § 63) du potentiel perturbateur *prise sur l'état non perturbé correspondant*. Donc en connaissant les niveaux d'énergie et les fonctions propres de l'état non perturbé on peut évaluer en première approximation les niveaux perturbés

$$E_n = E_n^0 + \varepsilon \int \psi_n^{0*} \hat{U}' \psi_n^0 \, d\tau. \tag{85.8}$$

Pour le calcul de la première approximation des fonctions propres de l'état perturbé procédons de la sorte. Dans l'équation inhomogène

$$(\hat{H}^0 - E_n^0)\psi_n' = (E_n' - \hat{U}')\psi_n^0 \tag{85.6}$$

développons la fonction ψ_n' en fonctions orthogonales $\psi_1^0, \psi_2^0, \ldots, \psi_l^0, \ldots$ de l'état non perturbé

$$\psi_n' = \sum_k a_k \psi_k^0; \tag{85.9}$$

substituant dans (85.6) et remarquant qu'en vertu de (85.2)

$$\hat{H}^0 \sum_k a_k \psi_k^0 = \sum_k a_k \hat{H}^0 \psi_k^0 = \sum_k a_k E_k^0 \psi_k^0,$$

on obtient

$$\sum_k a_k (E_k^0 - E_n^0)\psi_k^0 = (E_n' - \hat{U}')\psi_n^0;$$

multiplions les deux membres par ψ_m^{0*}, intégrons et tenant compte de ce que

$$\int \psi_m^{0*} \psi_k^0 \, d\tau = \delta_{mk},$$

on obtient

$$a_m(E_m^0 - E_n^0) = -\int \psi_m^{0*} U' \psi_n^0 \, d\tau, \tag{85.10}$$

d'où

$$a_m = -\frac{\int \psi_m^{0*} U' \psi_n^0 \, d\tau}{E_m^0 - E_n^0}. \tag{85.11}$$

Cette formule permet de calculer tous les coefficients de la série (85.9) à l'exception de a_n (cas où $m=n$). Pour $m=n$ le dénominateur de (85.11) s'annule, mais d'après (85.10) le numérateur est égal à zéro, de sorte que le coefficient a_n est indéterminé. On peut, toutefois, profiter de cette indétermination pour la normalisation de la fonction perturbée.

§ 86. Etat normal de l'atome d'hélium

Profitons maintenant de la théorie des perturbations pour la solution du problème de l'état normal ou fondamental de l'atome d'hélium et des ions assimilés. Sous sa forme générale le problème de l'atome d'hélium sera traité au § 87, car les états perturbés de l'hélium se caractérisent par une dégénérescence d'échange rencontrée déjà au § 81. On a vu au § 84 que si on tient compte de l'interaction des électrons, l'énergie potentielle de l'hélium et des ions assimilés est égale à

$$U=-\frac{Ze^2}{r_1}-\frac{Ze^2}{r_2}+\frac{e^2}{r_{12}}. \tag{84.3}$$

L'opérateur énergie associé à cette énergie potentielle est

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1+\Delta_2)-\frac{Ze^2}{r_1}-\frac{Ze^2}{r_2}+\frac{e^2}{r_{12}}, \tag{86.1}$$

tandis que l'équation de Schrödinger où figure cet opérateur devient :

$$(\Delta_1+\Delta_2)\psi+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r_1}+\frac{Ze^2}{r_2}-\frac{e^2}{r_{12}}\right)\psi=0, \tag{86.2}$$

$$\psi=\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

(pour les désignations voir § 84). Si on néglige ici le terme correspondant à l'énergie d'interaction des électrons e^2/r_{12}, l'équation de Schrödinger restante se divise (voir § 84) et on obtient pour chaque électron l'équation de la forme

$$\Delta\psi_k+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E_k+\frac{Ze^2}{r_k}\right)\psi_k=0, \quad k=1, 2. \tag{86.3}$$

C'est l'équation de Schrödinger examinée au § 59 pour le problème de Kepler. Ses valeurs propres et ses fonctions propres sont connues. En particulier, dans l'état normal ($n=1$) la formule (59.21) donne

$$E_1=-\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2}. \tag{86.4}$$

L'état normal est l'état $1s$; sa fonction propre (§ 59) est

$$\psi_{1s}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_1}\right)^{3/2}e^{-\sigma}, \tag{86.5}$$

où

$$\sigma=\frac{Z}{a_1}r.$$

L'énergie de tout le système est égale à la somme des énergies partielles

$$E_0=2E_1=-\frac{mZ^2e^4}{\hbar^2}, \tag{86.6}$$

et la fonction propre est le produit des fonctions ψ_{1s} pour $r=r_1$ et $r=r_2$

$$\psi=\frac{Z^3}{\pi a_1^3}e^{-\frac{Z}{a_1}r_1}e^{-\frac{Z}{a_1}r_2}. \tag{86.7}$$

Introduisant la notation commode pour les calculs ultérieurs

$$\varrho=\frac{2Z}{a_1}r, \tag{86.8}$$

représentons (86.7) sous la forme

$$\psi=\frac{Z^3}{\pi a_1^3}e^{-\frac{\varrho_1}{2}}e^{-\frac{\varrho_2}{2}}. \tag{86.9}$$

Ainsi donc, à l'approximation d'ordre zéro le problème est complètement résolu.

Pour résoudre le problème en première approximation considérons l'énergie potentielle de l'interaction des électrons e^2/r_{12} comme une perturbation. On verra, quoique ce terme perturbateur ne puisse être considéré dans le cas donné comme petit, que le résultat obtenu en première approximation est satisfaisant. Selon le § 85 [formule (85.7)] la correction à l'énergie en première approximation est égale à la valeur moyenne du terme perturbateur prise sur l'état non perturbé, c'est-à-dire

$$E'=\int\frac{e^2}{r_{12}}|\psi|^2\,d\tau,$$

où l'élément de volume de l'espace à six dimensions $d\tau$ en coordonnées sphériques est égal à

$$d\tau=r_1^2\sin\vartheta_1\,dr_1\,d\vartheta_1\,d\varphi_1 r_2^2\sin\vartheta_2\,dr_2\,d\vartheta_2\,d\varphi_2. \tag{86.10}$$

On utilisera pour le calcul au lieu de r_k les variables ϱ_k formées suivant la formule (86.8) :

$$r_{12}=\frac{a_1}{2Z}\varrho_{12},\quad r_1=\frac{a_1}{2Z}\varrho_1,\quad r_2=\frac{a_1}{2Z}\varrho_2,$$

$$d\tau=\left(\frac{a_1}{2Z}\right)^6\varrho_1^2\sin\vartheta_1\,d\varrho_1\,d\vartheta_1\,d\varphi_1\varrho_2^2\sin\vartheta_2\,d\varrho_2\,d\vartheta_2\,d\varphi_2.$$

On obtient alors

$$E'=\frac{Ze^2}{2^5\pi^2a_1}\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\frac{e^{-(\varrho_1+\varrho_2)}}{\varrho_{12}}\varrho_1^2\,d\varrho_1\sin\vartheta_1\,d\vartheta_1\,d\varphi_1\varrho_2^2\,d\varrho_2\sin\vartheta_2\,d\vartheta_2\,d\varphi_2. \tag{86.11}$$

L'intégrale sextuple figurant dans cette formule est égale à $20\pi^2$ *). On a obtenu ainsi [pour la valeur de a_1 voir (58.10)]

$$E'=\frac{Ze^2}{2^5\pi^2a_1}\cdot 20\pi^2=\frac{Ze^2}{2a_1}\cdot\frac{5}{4}=\frac{5}{4}\cdot\frac{mZe^4}{2\hbar^2}=\frac{5}{4}ZE_{\mathrm{H}}, \tag{86.12}$$

où E_{H} est l'énergie du premier niveau de l'hydrogène [voir (59.21) pour

*) Voir l'Annexe II à la fin du livre.

$Z=1$ et $n=1$]. Ainsi donc, l'énergie de l'état normal de l'hélium en première approximation est égale à

$$E=E_0+E'=-\left(2\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2}-\frac{5}{4}Z\frac{me^4}{2\hbar^2}\right)=-\left(2Z^2-\frac{5}{4}Z\right)E_{\mathrm{H}}. \qquad (86.13)$$

La quantité E_{H} est connue :

$$E_{\mathrm{H}}=\frac{me^4}{2\hbar^2}=13{,}60 \text{ eV}.$$

La formule (86.13) permet donc d'évaluer l'énergie du premier niveau de l'hélium ($Z=2$) ou des ions assimilés ($Z=3$, 4, ...). Cette énergie prise avec le signe plus est évidemment égale à l'énergie d'ionisation totale de l'atome dans l'état normal.

On a donné au tableau VII des chiffres permettant de faire le rapprochement avec les résultats de l'expérience et d'apprécier en même temps le rôle

Tableau VII

Valeurs observées et calculées de l'énergie d'ionisation de l'hélium neutre et des ions assimilés

	$-E_{\text{expér}}$	$-E_0$	$-(E_0+E')$	Δ_0	Δ'	Δ'/Δ_0
He	78,62	108,24	74,42	29,62	−4,20	0,142
Li^+	197,14	243,54	192,80	46,40	−4,34	0,094
Be^{++}	369,96	432,96	365,31	63,00	−4,65	0,074
B^{+++}	596,4	676,50	591,94	80,1	−4,46	0,056
C^{++++}	876,2	974,16	872,69	97,96	−3,51	0,036

de la correction de la première approximation. Toutes les énergies sont données dans le tableau en électrons-volts : $E_{\text{expér}}$ est la valeur expérimentale de l'énergie d'ionisation; E_0 le résultat de l'approximation d'ordre zéro; (E_0+E') le résultat obtenu en première approximation; Δ_0 et Δ' sont les écarts entre les données expérimentales et les résultats de l'approximation d'ordre zéro et de la première approximation respectivement; Δ'/Δ_0 le rapport entre les écarts.

On voit du tableau que la valeur absolue de Δ', de l'erreur de la première approximation, reste à peu près constante. Mais comme la grandeur du potentiel d'ionisation augmente, l'erreur relative diminue : pour He elle est égale à environ 5%, pour Li^+ elle baisse jusqu'à 2,2% et pour C^{++++} elle atteint 0,4%. Il est remarquable que ce résultat satisfaisant est obtenu nonobstant le fait que la perturbation due à l'interaction des électrons ne peut nullement être considérée comme petite devant l'interaction de chaque électron avec le noyau. Le problème de l'estimation de la précision obtenue par la théorie des perturbations ainsi que des conditions de son application est analysé dans des cours spéciaux de mécanique quantique *).

*) Voir P. Gombas, *Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteichenproblems der Wellenmechanik*, Basel, 1950.

Notons en conclusion que la théorie des perturbations est loin de fournir toujours des résultats satisfaisants et partant n'est pas applicable dans tous les cas. Le problème du mouvement d'un grand nombre d'électrons de l'atome complexe est en général d'une extrême complexité. Dans l'atome du rubidium il y a 37 électrons, dans l'atome du césium 55 électrons interagissant entre eux. Si, toutefois, on est arrivé à effectuer des calculs pour de tels atomes avec une précision répondant aux exigences élevées de la spectroscopie, cela n'est devenu possible que grâce à l'élaboration d'excellentes méthodes de calcul approché. Sous ce rapport sont particulièrement importants les travaux du savant soviétique V. Fok, cependant les problèmes traités dépassent de loin le cadre de ce livre *).

§ 87. Problème de l'hélium. Cas général

Au § 86 on a déjà examiné l'état normal de l'hélium en qualité d'exemple d'application de la théorie des perturbations en l'absence de dégénérescence. On examinera ici le problème de l'atome d'hélium dans le cas général où ses électrons peuvent se trouver dans tous les états. L'équation de Schrödinger pour l'atome d'hélium et les ions assimilés est [voir § 86, équation (86.2)] :

$$\Delta_1\psi+\Delta_2\psi+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r_1}+\frac{Ze^2}{r_2}-\frac{e^2}{r_{12}}\right)\psi=0. \tag{87.1}$$

Δ_1 et Δ_2 sont ici des opérateurs de Laplace tridimensionnels agissant respectivement sur les coordonnées du premier et du second électron; la charge du noyau est supposée égale en général à $+Ze$ pour que la solution convienne non seulement au cas de l'hélium neutre ($Z=2$) mais également aux ions assimilés; e^2/r_{12} est l'énergie d'interaction des électrons (répulsion électrostatique).

Les premières étapes de la solution du problème nous sont déjà connues. L'équation (87.1) ne se divise pas par suite de l'existence du terme e^2/r_{12}. Il faut donc appliquer la théorie des perturbations. A l'approximation d'ordre zéro négligeons l'énergie potentielle d'interaction e^2/r_{12} et on obtient l'équation complètement symétrique par rapport aux coordonnées des deux électrons :

$$\Delta_1\psi+\Delta_2\psi+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r_1}+\frac{Ze^2}{r_2}\right)\psi=0. \tag{87.2}$$

C'est pourquoi, comme il fallait s'y attendre, on peut appliquer ici tous les résultats du paragraphe précédent. Pour la division de l'équation (87.2) cherchons la solution sous la forme du produit de deux fonctions

$$u=\psi_1(1)\psi_k(2), \tag{87.3}$$

*) Voir V. Fok, *Problème de plusieurs électrons en mécanique quantique et structure de l'atome*, Recueil commémoratif de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S., partie I, Acad. des Sciences de l'U. R. S. S., 1947 (en russe).

où par les chiffres 1 et 2 sont désignés les ensembles de toutes les coordonnées de chacun des électrons. Portant cette solution dans l'équation (87.2) divisons-la en deux équations dont chacune est une équation de Schrödinger du problème de Kepler écrite pour deux états stationnaires différents, le 1-er et le k-ième (il va de soi que ces états sont choisis arbitrairement). De sorte que les fonctions $\psi_1(1)$ et $\psi_k(2)$ sont des fonctions propres connues du problème de Kepler (§ 59) et par suite la fonction propre ψ_1 de l'approximation d'ordre zéro est connue. Il en est de même pour les valeurs propres de l'énergie

$$E^0=E_1^0+E_k^0.$$

E_1^0 et E_k^0 sont les niveaux d'énergie de Balmer du problème de l'électron unique.

Pour des raisons expliquées en détail au § 81 les niveaux d'énergie E^0 sont dégénérés par suite de l'indiscernabilité des électrons. A l'approximation d'ordre zéro outre cette dégénérescence d'échange, on a encore une dégénérescence relative aux coordonnées angulaires (§ 60) qui nous est connue du problème de Kepler. Cependant cette dernière dégénérescence sera passée outre, car elle ne nous intéresse pas ici.

Par suite de la double dégénérescence à la valeur propre E^0 correspond non seulement la fonction propre ψ_1, mais également la fonction

$$v=\psi_1(2)\psi_k(1), \tag{87.4}$$

de même que toute combinaison linéaire de (87.3) et (87.4)

$$w=\alpha u+\beta v. \tag{87.5}$$

En qualité d'exercice il est facile de montrer que dans l'espace de configuration à six dimensions les fonctions (87.3) et (87.4) sont mutuellement orthogonales. On admettra de même qu'elles sont normées à l'unité.

On bute toutefois ici à la difficulté suivante. La théorie des perturbations doit fournir en qualité de première approximation des fonctions propres qui doivent passer de manière continue aux fonctions d'approximation d'ordre zéro lorsque la perturbation tend vers zéro.

Or à une même valeur propre de l'énergie correspond une multitude infinie de fonctions propres tant que les coefficients α et β dans (87.5) sont arbitraires. De sorte que tout d'abord on ignore lesquelles des fonctions de (87.5) il faut choisir en qualité d'approximation d'ordre zéro. On verra toutefois que dans la théorie des perturbations tenant compte de la dégénérescence cette difficulté est surmontée et on obtient automatiquement les fonctions exigées de l'approximation d'ordre zéro possédant également les propriétés de symétrie nécessaires.

Posant

$$\begin{aligned} \psi&=w+\varphi, \\ E&=E_1+E_2+\eta \end{aligned} \tag{87.6}$$

et introduisant les notations

$$s=\frac{2m}{\hbar^2}\frac{e^2}{r_{12}},\qquad \varepsilon=\frac{2m}{\hbar^2}\eta, \tag{87.7}$$

où s et ε sont des quantités petites dont les produits peuvent être négligés, de (87.1) et (87.5) on obtient l'équation inhomogène pour φ :

$$\Delta\varphi+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E_1+E_2+\frac{Ze^2}{r_1}+\frac{Ze^2}{r_2}\right)\varphi=(s-\varepsilon)w. \tag{87.8}$$

Le premier membre a la forme de l'équation de l'approximation d'ordre zéro (87.2). Par suite, l'équation homogène associée à l'équation inhomogène (87.8) est satisfaite par les solutions u et v.

Profitons maintenant du théorème des équations inhomogènes se trouvant à la base de la théorie des perturbations (§ 85). Formulons ce théorème sous une forme adaptée au cas donné de dégénérescence de la façon suivante : pour que l'équation inhomogène puisse, en général, avoir une solution différente de zéro il faut que son second membre soit orthogonal aux deux solutions dégénérées de l'équation homogène correspondante. Cela donne deux relations :

$$\int u^*(s-\varepsilon)w\,d\tau=0,\qquad \int v^*(s-\varepsilon)w\,d\tau=0, \tag{87.9}$$

où $d\tau$ est l'élément de volume de l'espace de configuration à six dimensions

$$d\tau=dx_1\,dy_1\,dz_1\,dx_2\,dy_2\,dz_2.$$

Portant dans (87.9) l'expression $w=\alpha u+\beta v$ on obtient deux relations permettant de déterminer α et β :

$$\left.\begin{aligned}\alpha\int u^*(s-\varepsilon)u\,d\tau+\beta\int u^*(s-\varepsilon)v\,d\tau=0,\\ \alpha\int v^*(s-\varepsilon)u\,d\tau+\beta\int v^*(s-\varepsilon)v\,d\tau=0.\end{aligned}\right\} \tag{87.10}$$

Les fonctions u et v, comme il a été dit plus haut, sont orthogonales et normées. Cela donne trois conditions :

$$\int u^*v\,d\tau=0,\qquad \int u^*u\,d\tau=1,\qquad \int v^*v\,d\tau=1. \tag{87.11}$$

Utilisant ces conditions et tenant compte de ce qu'on peut sortir ε de sous le signe d'intégration la relation (87.10) peut être simplifiée. On a par exemple

$$\alpha\int u^*(s-\varepsilon)u\,d\tau+\beta\int u^*(s-\varepsilon)v\,d\tau=\alpha\left(\int u^*su\,d\tau-\varepsilon\right)+\beta\int u^*sv\,d\tau. \quad (87.12)$$

Introduisons les notations

$$\left.\begin{aligned}\int u^*su\,d\tau&=\varepsilon_{11}, \quad \int u^*sv\,d\tau=\varepsilon_{12},\\ \int v^*sv\,d\tau&=\varepsilon_{22}, \quad \int v^*su\,d\tau=\varepsilon_{21}.\end{aligned}\right\} \quad (87.13)$$

Alors, tenant compte de (87.11) et de (87.12) on ramènera (87.10) à la forme

$$\left.\begin{aligned}\alpha(\varepsilon_{11}-\varepsilon)+\beta\varepsilon_{12}&=0;\\ \alpha\varepsilon_{21}+\beta(\varepsilon_{22}-\varepsilon)&=0.\end{aligned}\right\} \quad (87.14)$$

Ces équations forment un système d'équations linéaires homogènes relativement à α et β. Pour qu'elles aient une solution différente de zéro il faut que le déterminant soit nul :

$$\begin{vmatrix}\varepsilon_{11}-\varepsilon & \varepsilon_{12}\\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22}-\varepsilon\end{vmatrix}=0. \quad (87.15)$$

En examinant les expressions (87.13) il est facile de montrer qu'on a des quantités s'égalant deux à deux $\varepsilon_{11}=\varepsilon_{22}$, $\varepsilon_{12}=\varepsilon_{21}$. En effet, les fonctions u et v se déduisent l'une de l'autre par permutation des positions des électrons; elles sont symétriques par rapport aux coordonnées des deux électrons. De même $s=e^2/r_{12}$ est aussi symétrique par rapport aux coordonnées des deux électrons. Puisque dans l'intégration sur $d\tau=dx_1\,dy_1\,dz_1\,dx_2\,dy_2\,dz_2$ on tient compte également des deux électrons et l'intégration s'effectue dans les deux cas sur toutes les valeurs possibles des coordonnées, ε_{11} et ε_{22} de même que ε_{12} et ε_{21} ne diffèrent l'un de l'autre que par la notation des variables et sont donc respectivement égaux l'un à l'autre. Ayant cela en vue et explicitant le déterminant (87.15) on obtient

$$(\varepsilon_{11}-\varepsilon)^2-\varepsilon_{12}^2=0,$$

d'où

$$\varepsilon_{11}-\varepsilon=\pm\varepsilon_{12}. \quad (87.16)$$

Portant cette égalité dans la première des équations (87.14) on trouve

$$\alpha\pm\beta=0$$

et par suite

$$w=\alpha(u\pm v)=\alpha\{\psi_i(1)\psi_k(2)\pm\psi_i(2)\psi_k(1)\}.$$

Il est maintenant facile de déterminer le coefficient α de la condition de normalisation de w

$$1=\int w^*\cdot w\,d\tau=2\alpha^2,$$

d'où $\alpha=1/\sqrt{2}$. Donc

$$w=\frac{1}{\sqrt{2}}(u\pm v),$$

ou en écrivant séparément chacune des deux combinaisons

$$w_S=\frac{1}{\sqrt{2}}\{\varphi_1(1)\varphi_k(2)+\varphi_1(2)\varphi_k(1)\}, \tag{87.17}$$

$$w_A=\frac{1}{\sqrt{2}}\{\varphi_1(1)\varphi_k(2)-\varphi_1(2)\varphi_k(1)\}. \tag{87.18}$$

Ces deux fonctions constituent bien les fonctions convenablement choisies de l'approximation d'ordre zéro au sens que les fonctions de la première approximation se raccordent continûment aux fonctions (87.17) et (87.18).

On voit ensuite que les fonctions propres trouvées possèdent également les propriétés de symétrie exigées. En effet, la fonction w_S (87.17) ne varie pas dans la permutation des particules, elle est symétrique, tandis que la fonction w_A (87.18) modifie son signe dans la permutation des particules, car elle est antisymétrique. Les deux fonctions satisfont au principe de l'indiscernabilité des microparticules.

On peut maintenant trouver les valeurs propres de l'énergie correspondant aux deux fonctions propres obtenues w_S et w_A. Comme $E=E^0+\varepsilon$, en tenant compte de (87.16) on a

$$E=E^0+\varepsilon_{11}\mp\varepsilon_{12}=(E_1^0+E_k^0)+\varepsilon_{11}\pm\varepsilon_{12}$$

ou en accord avec les fonctions w_S et w_A

$$E_S=E_1^0+E_k^0+\varepsilon_{11}+\varepsilon_{12}, \tag{87.19}$$

$$E_A=E_1+E_k^0+\varepsilon_{11}-\varepsilon_{12}. \tag{87.20}$$

En faisant le bilan des calculs effectués on voit qu'en tenant compte de l'interaction des électrons e^2/r_{12} la théorie des perturbations conduit automatiquement à deux fonctions propres, la symétrique et l'antisymétrique, auxquelles correspondent deux valeurs propres *distinctes*, c'est-à-dire que la dégénérescence est levée.

§ 88. Energie en première approximation

Voyons maintenant les valeurs de l'énergie en première approximation E_S et E_A. Les formules (87.19) et (87.20) montrent que E_S et E_A diffèrent de l'énergie de l'approximation d'ordre zéro $E^0=E_1^0+E_k^0$ par deux termes ε_{11} et ε_{12}. Etablissons leur contenu physique. Le premier terme ε_{11} peut être écrit sous la forme

$$\varepsilon_{11}=\int\varphi_1^*(1)\varphi_k^*(2)\frac{e^2}{r_{12}}\varphi_1(1)\varphi_k(2)\,d\tau=$$

$$=\int\int\frac{e\varphi_1^*(1)\varphi_1(1)\cdot e\varphi_k^*(2)\varphi_k(2)}{r_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2, \tag{88.1}$$

$$d\tau_1=dx_1\,dy_1\,dz_1,\quad d\tau_2=dx_2\,dy_2\,dz_2.$$

D'ailleurs $e\psi_1^*(1)\psi_1(1)=\varrho_1$ et $e\psi_k(2)\psi_k^*(2)=\varrho_2$ sont des densités de charge des deux électrons étendues à tout l'espace (voir § 59). Donc l'expression de ε_{11} écrite sous la forme

$$\varepsilon_{11}=\int\int \frac{\varrho_1\varrho_2^*}{r_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2 \tag{88.2}$$

peut être considérée comme l'énergie d'interaction coulombienne des deux électrons « étalés » sur tout l'espace. L'intégrale obtenue de (88.1) si on y fait abstraction de e^2 est dite *de Coulomb* et est désignée par C :

$$C=\int \frac{d\tau}{r_{12}}\psi_1^*(1)\psi_1(1)\psi_k^*(2)\psi_k(2). \tag{88.3}$$

L'intégrale ε_{12} est toutefois surprenante. On peut l'écrire sous la forme

$$\varepsilon_{12}=\int\int \frac{e\psi_1^*(1)\psi_k(1)\cdot e\psi_1(2)\psi^*(2)}{r_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2=\int\int \frac{\varrho_{1k}^{(1)}\varrho_{1k}^{*(2)}}{r_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2, \tag{88.4}$$

où $\varrho_{1k}^{(1)}$ et $\varrho_{1k}^{*(2)}$ sont égaux à

$$\varrho_{1k}^{(1)}=e\psi_1^*(1)\psi_k(1), \quad \varrho_{1k}^{*(2)}=e\psi_1(2)\psi_k^*(2).$$

On peut considérer ici $\varrho_{1k}^{(1)}$ et $\varrho_{1k}^{(2)}$ également comme des densités de charge évaluées cependant pour des états tels que chaque électron se trouve pour ainsi dire partiellement sur le premier et partiellement sur le k-ième niveau. L'énergie ε_{12} ne se prête donc pas à une interprétation parlante. L'intégrale

$$A=\int \frac{d\tau}{r_{12}}\psi_1^*(1)\psi_k(1)\psi_1(2)\psi_k^*(2) \tag{88.5}$$

est dite *d'échange*. Une fois multipliée par e^2 elle prend la dimension de l'énergie qui s'appelle également énergie *d'échange*. Ces dénominations proviennent de ce que voulant donner une représentation parlante de l'apparition de l'énergie ε_{12} on dit souvent que ces électrons dont l'un se trouve sur le premier niveau et l'autre sur le k-ième (ou, en général, sur des niveaux différents) échangent continûment leurs places.

En réalité, la signification de l'intégrale A est autre. Pour s'en assurer voyons en détail le rôle physique du terme e^2A, c'est-à-dire de l'énergie « d'échange ». Selon la théorie des perturbations la correction à l'énergie de l'approximation d'ordre zéro est égale à la valeur moyenne du terme perturbateur prise sur l'état non perturbé. La perturbation est dans ce cas l'énergie potentielle de *Coulomb* de l'interaction des deux électrons, mais l'état non perturbé pour satisfaire au principe de l'indiscernabilité des électrons doit se décrire par une combinaison linéaire symétrique ou antisymétrique

$$w_{S,A}=\frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_1(1)\psi_k(2)\pm\psi_1(2)\psi_k(1)\}. \tag{87.17-18}$$

Cherchons maintenant la valeur moyenne de l'énergie potentielle de Coulomb qui nous intéresse

$$\frac{e^2}{r_{12}}=\int w_{S,A}\frac{e^2}{r_{12}}w_{S,A}^*\,d\tau. \tag{88.6}$$

Calculons $w_{S,A} \cdot w^*_{S,A}$:

$$w_{S,A} \cdot w^*_{S,A} = \frac{1}{2}\{\psi_1(1)\psi_k(2) \pm \psi_1(2)\psi_k(1)\} \cdot \{\psi_1^*(1)\psi_k^*(2) \pm \psi_1^*(2)\psi_k^*(1)\} =$$

$$= \frac{1}{2}\{|\psi_1(1)\psi_k(2)|^2 + |\psi_1(2)\psi_k(1)|^2 \pm \psi_1^*(1)\psi_k(1) \cdot \psi_k^*(2)\psi_1(2) \pm$$

$$\pm \psi_1(1)\psi_k^*(1) \cdot \psi_1^*(2)\psi_k(2)\}. \qquad (88.7)$$

Comme dans (88.6) l'intégration est effectuée sur $d\tau = d\tau_1\, d\tau_2$, sur la base de ce qui a été dit à la page 316 à propos de ε_{11} et ε_{22} en portant (88.7) dans (88.6) on voit que les deux premiers termes sont égaux l'un à l'autre; de même sont égaux l'un à l'autre les deux derniers termes. Ainsi en simplifiant par 2 et en tenant compte des notations (88.3) et (88.5) on trouve

$$\left(\frac{\overline{e^2}}{r_{12}}\right) = e^2(C \pm A). \qquad (88.8)$$

Cela montre que le terme d'échange n'apparaît que seulement avec l'utilisation des fonctions w_S et w_A pour satisfaire au principe d'indiscernabilité des microparticules identiques. Eclaircissons cela en plus de détail. Supposons d'abord que l'état du système de deux électrons est tel que leurs fonctions d'ondes ne se recouvrent pas. Cela signifie que ψ_1 a une valeur maximale aux endroits où ψ_k est pratiquement nul et inversement. Il est facile de voir que dans ce cas

$$\psi_1^*(1)\psi_k(1) \cong \psi_k^*(1)\psi_1(1) \cong 0,$$
$$\psi_1^*(2)\psi_k(2) \cong \psi_k^*(2)\psi_1(2) \cong 0,$$

et dans l'expression de la densité de probabilité (88.7) les deux derniers termes disparaissent, c'est-à-dire précisément les termes auxquels correspond la partie d'échange de l'énergie additionnelle. De sorte qu'en effectuant l'intégration on n'obtient à cette condition que le premier terme de la somme, c'est-à-dire uniquement l'énergie coulombienne habituelle :

$$\left(\frac{\overline{e^2}}{r_{12}}\right) = e^2 C.$$

Ainsi, on s'assure de nouveau que l'apparition de l'intégrale d'échange et du terme d'échange associé dans l'expression de l'énergie est la conséquence directe du principe d'indiscernabilité des particules identiques.

Soulignons donc une fois de plus que la correction à la première approximation de l'énergie, exprimée par la somme algébrique

$$e^2(C \pm A),$$

est la valeur moyenne de l'énergie *coulombienne* d'interaction calculée suivant les lois de la mécanique quantique. C'est pourquoi l'assertion qu'il existe une énergie « d'échange » spéciale est erronée : il n'existe aucune énergie d'échange spécifique : l'énergie additionnelle (88.8) représentée par

la somme de deux termes est l'énergie d'interaction électrostatique des électrons calculée selon les lois de la mécanique quantique (et non pas classique).

Néanmoins, le terme « d'échange » de la somme e^2A est caractéristique, car c'est précisément ce terme qui traduit les propriétés *quantiques* des microparticules. Pour cette raison la division de l'énergie coulombienne moyenne $\overline{e^2/r_{12}}$ en parties coulombienne et d'échange s'est avérée utile pour l'explication d'une série de phénomènes physiques. Ainsi, par exemple, on est arrivé à expliquer au moyen des interactions d'échange des électrons les phénomènes du ferromagnétisme *).

Il faut, toutefois, avoir en vue que l'intégrale d'échange apparaît non seulement dans des interactions coulombiennes moyennes, mais également pour toutes les autres interactions. En effet, si l'énergie potentielle d'interaction est U_{12}, alors, quelle que soit son origine, la moyenne prise sur les fonctions propres symétriques ou antisymétriques $\int w^*_{S,A} U_{12} w^*_{S,A}\, d\tau$ conduira obligatoirement au terme contenant l'intégrale d'échange. Il s'ensuit donc, par exemple, que, malgré que les forces liant dans le noyau de l'atome les particules élémentaires ne soient pas électriques, leurs propriétés caractéristiques (dites de saturation) peuvent être expliquées précisément par l'effet d'échange.

Les formules (87.19) et (87.20) montrent que dans l'un des états, disons symétrique, le terme d'échange figure avec le signe plus et dans l'autre, antisymétrique, avec le signe moins. On peut en outre montrer que ce terme est toujours (c'est-à-dire pour tout k) positif. Il en découle que l'état antisymétrique se dispose plus bas, c'est-à-dire est plus stable, que l'état symétrique. La mesure de cette stabilité est précisément fournie par la partie d'échange de l'énergie ε_{12}.

Revenons cependant à l'atome d'hélium. On s'est assuré que par suite de l'interaction de ses électrons, on voit apparaître deux états différant sensiblement par leur énergie. Il nous faut encore éclaircir l'existence de deux suites de niveaux de l'hélium de nature différente, des niveaux singulets et triplets. Dans cette explication un rôle essentiel est tenu par les spins des électrons dont on n'a pas tenu compte jusque-là.

Exercice. L'énergie d'échange de deux électrons dont l'un se trouve dans l'état $1s$ et l'autre $2p$ est égale à $0{,}136R$ cm^{-1}, où R est la constante de Rydberg. Evaluer cette énergie en ergs et en électrons-volts et comparer :

a) avec l'énergie d'interactions magnétiques des spins des électrons en assimilant les électrons aux dipôles magnétiques se trouvant à la distance de 10^{-8} cm;

b) avec l'énergie d'interactions magnétiques spin-moment orbital exprimées par la formule (74.5).

S'assurer de cette façon que l'énergie d'échange est grande devant l'énergie des interactions magnétiques.

*) Voir par exemple I. Frenkel, *Introduction à la théorie des métaux*, 1950; H. Fröhlich, *Elektronentheorie der Metalle*, Berlin.

§ 89. Etats singulets et triplets de l'hélium

Voyons maintenant en détail l'atome d'hélium sous l'angle du principe de Pauli. Cette étude éclaircira d'abord les considérations générales développées au paragraphe précédent, ensuite elle permettra de comprendre la raison de l'existence, mentionnée au § 83, pour l'hélium de deux systèmes de termes n'entrant pas en combinaison, des singulets et des triplets.

Comme il a été indiqué, la fonction propre complète est un produit de fonctions de coordonnées (autrement dit orbitales) et de spins. Commençons par rechercher les fonctions du spin symétriques et antisymétriques d'un système de deux électrons. Relativement au spin chaque électron peut occuper deux états : avec une projection parallèle au champ $\sigma_z = +\frac{1}{2}\hbar$ et avec une projection antiparallèle au champ $\sigma_z = -\frac{1}{2}\hbar$. Désignons dans le premier cas la fonction du spin par φ^+ et dans le second par φ^-. Dans le cas de deux électrons on a les possibilités d'orientation mutuelle de la projection des spins suivantes :

$$\uparrow\uparrow, \quad \uparrow\downarrow, \quad \downarrow\uparrow, \quad \downarrow\downarrow;$$

il leur correspond les fonctions suivantes :

$$\varphi^+(1)\varphi^+(2), \ \varphi^+(1)\varphi^-(2), \ \varphi^-(1)\varphi^+(2), \ \varphi^-(1)\varphi^-(2).$$

Elles permettent de former quatre combinaisons répondant à la condition de symétrie (sigle S) ou d'antisymétrie (sigle A)

$$\left.\begin{aligned} \varphi_S^{(1)} &= \varphi^+(1)\varphi^+(2), \\ \varphi_S^{(2)} &= \varphi^+(1)\varphi^-(2) + \varphi^-(1)\varphi^+(2), \\ \varphi_S^{(3)} &= \varphi^-(1)\varphi^-(2), \\ \varphi_A &= \varphi^+(1)\varphi^-(2) - \varphi^-(1)\varphi^+(2). \end{aligned}\right\} \tag{89.1}$$

De ces quatre fonctions trois sont symétriques ($\varphi_S^{(1)}$, $\varphi_S^{(2)}$, $\varphi_S^{(3)}$) et une antisymétrique (φ_A). Pour obtenir les fonctions complètes formons les produits des fonctions coordonnées (orbitales) ψ_S et ψ_A par chacune des fonctions du spin (89.1). Ces produits seront évidemment au nombre de huit :

1. $\psi_S\varphi_S^{(1)}$ — symétrique.
2. $\psi_S\varphi_S^{(2)}$ — symétrique.
3. $\psi_S\varphi_S^{(3)}$ — symétrique.
4. $\psi_S\varphi_A$ — antisymétrique.
5. $\psi_A\varphi_S^{(1)}$ — antisymétrique.
6. $\psi_A\varphi_S^{(2)}$ — antisymétrique.
7. $\psi_A\varphi_S^{(3)}$ — antisymétrique.
8. $\psi_A\varphi_A$ — symétrique.

Ainsi, des huit fonctions quatre sont symétriques (1 à 3 et 8) et les états qui leur correspondent ne se réalisent pas; les quatre restantes (4 à 7) sont antisymétriques et il faut maintenant élucider quels sont les états qui se décrivent par ces fonctions antisymétriques. Notons avant tout que des quatre fonctions antisymétriques les fonctions (4) sont le produit de la fonction orbitale symétrique ψ_S par la fonction du spin antisymétrique φ_a,

quant aux fonctions (5), (6) et (7) ce sont des produits de la fonction orbitale antisymétrique ψ_A par trois fonctions du spin symétriques $\varphi_S^{(1-3)}$.

Ecrivons maintenant sous une forme explicite ces quatre fonctions antisymétriques. Elles sont :

$$4.\quad \psi_S\varphi_A=\frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_i(1)\psi_k(2)+\psi_i(2)\psi_k(1)\}\{\varphi^+(2)\varphi^-(2)-\varphi^+(2)\varphi^-(1)\}.$$

$$5.\quad \psi_A\varphi_S^{(1)}=\frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_i(1)\psi_k(2)-\psi_i(2)\psi_k(1)\}\varphi^+(1)\varphi^+(2).$$

$$6.\quad \psi_A\varphi_S^{(2)}=\frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_i(1)\psi_k(2)-\psi_i(2)\psi_k(1)\}\{\varphi^+(1)\varphi^-(2)+\varphi^+(2)\varphi^-(1)\}.$$

$$7.\quad \psi_A\varphi_S^{(3)}=\frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_i(1)\psi_k(2)-\psi_i(2)\psi_k(1)\}\varphi^-(1)\varphi^-(2).$$

Examinons d'abord les trois dernières fonctions. La fonction (5) correspond à la combinaison des spins ↑↑ ; la somme des projections

$$m_{sz}^{(1)}+m_{sz}^{(2)}=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=1;$$

par analogie pour la fonction (7) la somme des projections est égale à -1 : pour la fonction (6) $m_{sz}^{(1)}+m_{sz}^{(2)}=0$. Il est manifeste que dans les états décrits par les fonctions (5) et (7) le nombre quantique total du spin $S_1+S_2=S$ est égal à l'unité. Mais on a toutes les raisons de supposer que dans l'état (6) le nombre quantique total S est également égal à l'unité. En effet, cet état se caractérise par la même symétrie aussi bien par rapport à la fonction orbitale ψ_A que par rapport à la fonction du spin φ_S que les états (5) et (7). Il est antisymétrique par rapport aux coordonnées de position et symétrique par rapport aux « coordonnées » du spin. Puisque dans l'état (5) la projection du spin total est égale à 1, dans l'état (7) elle est égale à -1 et l'état (6) possède à tous les égards la même symétrie que les états (5) et (7), il est naturel de considérer que la différence entre l'état (6) et les états (5) et (7) consiste uniquement dans l'orientation du spin total : sa projection sur l'axe dans l'état (6) est égale à zéro. Ainsi donc, trois états (5), (6) et (7) constituent un même groupe se caractérisant par le nombre quantique du spin total $S=1$; c'est un état triplet.

Quant à l'état (4) il n'a qu'une seule possibilité : le nombre quantique de son spin total $S=S_1+S_2$ doit être nul; l'état (4) est l'état singulet.

Poursuivons l'étude et examinons les différents états concrets possibles de deux électrons d'hélium. Supposons que les deux électrons sont des électrons $1s$; cela signifie que les trois nombres quantiques n, l, m_l sont les mêmes pour chacun d'eux ($n=1$, $l=0$, $m_l=0$). L'état de l'atome appartient donc au type S, car

$$L=l_1+l_2=0,$$

mais l'état triplet S est impossible; les fonctions (5) à (7) le décèlent automatiquement : pour $i=k$ les facteurs des premières parenthèses des fonctions

(5), (6), (7) sont nuls et, par suite, les fonctions elles-mêmes sont aussi nulles. La raison de la disparition de l'état triplet peut également s'expliquer ici de façon parlante. Cet état contredit le principe de Pauli : comme les trois nombres quantiques des deux électrons sont les mêmes, leur quatrième nombre quantique doit différer, c'est-à-dire si $m_s^{(1)}=+\frac{1}{2}$, alors $m_s^{(2)}=-\frac{1}{2}$ et inversement. Dans les deux cas le nombre quantique total du spin est nul; c'est l'état singulet (on peut le désigner par le symbole $1s1s^1S_0$). L'expérience le confirme complètement. En effet, comme dans l'état $^1S_0$ le moment mécanique total (orbital plus du spin) est nul le moment magnétique doit l'être aussi : l'atome de l'hélium dans l'état normal doit être diamagnétique et ne doit pas présenter de décomposition Zeeman. Cela est confirmé par l'expérience.

Soient maintenant deux électrons dont l'un se trouve dans l'état $1s$ et l'autre, dans l'état $2s$. Ces électrons ont des nombres quantiques principaux différents mais les nombres quantiques l et m_l restent toujours les mêmes et sont égaux à zéro. Voyons les fonctions d'ondes (4) et (7). Comme $i \neq k$, les quatre fonctions sont différentes de zéro, c'est-à-dire que les états singulet et triplet se réalisent. L'état singulet est $1s2s^1S_0$, mais dans l'état triplet le nombre quantique total du spin est égal à l'unité. Du point de vue de la formulation parlante du principe de Pauli la possibilité de réalisation de l'état triplet, c'est-à-dire la possibilité de coïncidence des nombres quantiques de la projection du spin, est due à ce que les nombres quantiques *principaux* sont différents pour chacun des électrons de sorte que l'un des quatre nombres quantiques dans les deux électrons est notoirement différent. Ainsi à la combinaison des électrons $1s2s$ correspondent deux états $1s2s^1S_0$ et $1s2s^3S_1$. L'état triplet $^3S_1$ diffère essentiellement de l'état singulet $^1S_0$ non seulement par son énergie, mais également par le fait que dans l'état triplet l'atome d'hélium est paramagnétique et présente une décomposition Zeeman.

La situation est quelque peu différente dans le cas de la combinaison $1s2p$. On a également ici $i \neq k$ et, par suite, comme auparavant, les quatre fonctions sont différentes de zéro. En outre le moment orbital n'est pas nul, car à l'électron $2p$ correspond $l=1$. L'atome se trouvera donc dans l'état P. Des quatre fonctions (1) à (4) la fonction (1) correspond à $S=0$ et entraîne l'état singulet $^1P_0$, or pour les trois autres $S=1$ et $m_S=+1, 0, -1$. Comme maintenant le moment orbital non nul détermine une orientation prédominante dans l'espace, les trois états $^3P_0$, $^3P_1$ et $^3P_2$ sont énergétiquement distincts. Des raisonnements analogues sont évidemment appliquables à toutes les combinaisons d'états des électrons $1s3p$, $1s3d$, etc. Dans tous les cas on voit apparaître deux groupes de termes, le terme normal et le terme triple (triplet). L'existence de deux systèmes de termes est ainsi expliquée.

Les états dans lesquels les spins sont parallèles sont dits *états ortho* et les états aux spins antiparallèles, *états para*. Donc l'état triplet est un état ortho (orthohélium) et l'état singulet un état para (parahélium). On a toutefois vu que pour l'état triplet la partie de la fonction propre dépendant

des coordonnées est antisymétrique et pour l'état singulet, symétrique. De sorte que dans l'expression de l'énergie d'interaction

$$\left(\frac{\bar{e}^2}{r_{12}}\right)=e^2(C\pm A), \tag{89.2}$$

le terme d'échange figure dans l'état ortho avec le signe moins et dans l'état para avec le signe plus d'où il découle que les états ortho se disposent plus bas.

Examinons maintenant le problème de la probabilité des transitions entre les niveaux triplets et singulets. Au § 65 on a vu que la probabilité des transitions entre les états ψ_m et ψ_n dépend des éléments matriciels x_{mn}, y_{mn}, z_{mn} de la forme

$$x_{mn}=\int x\psi_m^*\psi_n\,d\tau.$$

Ces éléments de matrice constituent les analogues quantiques du *moment dipolaire.*

Pour un système de deux particules l'élément matriciel est

$$x_{mn}=\int(x_1+x_2)\psi_m^*\psi_n\,d\tau,\quad d\tau=d\tau_1\,d\tau_2$$

car le moment électrique du système de particules est égal à la somme des moments électriques de particules individuelles.

Supposons que l'un des états combinés est singulet et l'autre triplet. En examinant les formules (4) à (7) à la page 322 on s'aperçoit que la partie de la fonction propre ne dépendant que des coordonnées de position est symétrique pour l'état singulet et antisymétrique pour l'état triplet. Donc dans le cas donné

$$x_{mn}=\int(x_1+x_2)\psi_S\psi_A\,d\tau.$$

Il est évident que dans la permutation des électrons la grandeur de l'intégrale ne doit pas varier, car cette permutation équivaut à un simple changement de l'ordre d'intégration. D'un autre côté, le produit $\psi_S\psi_A$ change de signe dans la permutation des électrons, car la fonction ψ_S est symétrique et la fonction ψ_A, antisymétrique. Les deux exigences ne sont satisfaites qu'au cas où l'intégrale est égale à zéro.

De façon analogue on peut montrer que les éléments matriciels y_{mn} et z_{mn} sont nuls et, par suite, est nulle la probabilité de transition entre les états singulets et triplets. De sorte que l'existence de deux systèmes de séries fermés s'explique complètement.

En conclusion il faut encore indiquer la raison de l'existence dé l'exception à l'interdiction des combinaisons singulet-triplet (dite « interdiction des intercombinaisons »). En qualité de telle exception on peut mentionner la faible raie de l'hélium 591,6 Å apparaissant dans la transition $^3P_1-{}^1S_0$; dans les spectres des éléments du second groupe de la classification de

Mendeleïev on observe également des raies analogues d'intercombinaison $^3P_1 - {}^1S_0$, mais cette fois elles sont très intenses et non pas faibles.

La possibilité de dérogation à l'interdiction établie des intercombinaisons peut être expliquée si dans le calcul de la probabilité des transitions on tient compte non seulement des fonctions propres des coordonnées, comme il a été fait plus haut, mais également du spin. Les raisonnements produits plus haut ne sont rigoureusement appliquables (pour un rayonnement dipolaire) qu'au cas où l'interaction entre les moments orbital et du spin peut être négligée. Ce n'est qu'à cette condition que la fonction propre complète dépendant de trois coordonnées de position et de la « coordonnée » du spin peut être représentée sous la forme du produit de la fonction coordonnée par celle du spin et, par suite, l'annulation de la probabilité de transition évaluée avec les seules fonctions coordonnées aboutit à une rigoureuse interdiction des intercombinaisons.

Mais déjà pour l'hélium il existe une faible interaction entre les moments orbital et du spin. Cette interaction augmente à mesure que croît le nombre des électrons dans l'atome. De sorte que le calcul des probabilités de transition avec les seules fonctions propres des coordonnées ne conduit pas dans ces cas à des règles de sélection rigoureuses.

§ 90. Théorie de la classification périodique de D. Mendeleïev

Voyons maintenant la théorie de classification périodique des éléments et commençons par un énoncé sommaire des principes sur lesquels cette théorie s'appuie.

1. *Nombres quantiques.* L'état énergétique de l'électron dans l'atome est toujours caractérisé par quatre nombres quantiques. On sait cependant que dans un système composé du noyau et des électrons interagissant suivant la loi de Coulomb en l'absence de champ tous les états aux nombres quantiques identiques n, l, j et m_j différents coïncident entre eux (dégénérescence). Cette dégénérescence disparaît dans un champ magnétique, en outre si ce champ est faible, chaque niveau de valeur donnée j se décompose en $2j+1$ sous-niveaux (§ 78). Un champ intense, par contre, rompt la liaison entre les vecteurs l et S (§ 79) de sorte que le nombre quantique j perd son sens, l'état se caractérisant par un système de nombres quantiques n, l, m_l, m_s. Pour tenir compte de tous les états possibles on admettra que l'atome se trouve dans un champ magnétique suffisamment intense pour qu'il puisse rompre non seulement les liaisons entre les moments $\mathbf{l}_i$ et $\mathbf{S}_i$ de chaque électron individuel mais également les liaisons entre les vecteurs $\mathbf{l}_i$ et $\mathbf{S}_i$ des différents électrons. Utilisons donc le système de nombres quantiques n, l, m_l, m_s.

2. *Principe de Pauli et classification idéale d'éléments.* Ce principe dont les bases théoriques ont été exposées au § 82 sera énoncé pour le cas qui nous intéresse de la façon suivante : *il ne peut exister dans l'atome qu'un seul électron dans l'état caractérisé par les valeurs données des quatre nombres*

quantiques, c'est-à-dire deux électrons liés dans un même atome doivent différer par les valeurs d'au moins un nombre quantique.

On verra à l'instant que le principe de Pauli limite rigoureusement le nombre d'électrons liés dans un même atome et possédant trois, deux nombres quantiques identiques ou un nombre quantique donné. Etablissons avant tout le nombre d'électrons dans un atome avec trois nombres quantiques identiques n, l, m_l. Ces électrons doivent avoir des valeurs différentes du quatrième nombre quantique m_s, mais m_s ne peut prendre que deux valeurs $+1/2$ et $-1/2$. Bref, il ne peut y avoir dans l'atome que deux électrons à trois nombres quantiques m, l, m_l identiques. Supposons maintenant fixés deux nombres quantiques n et l; combien peut-il y avoir dans un même atome d'électrons avec des valeurs identiques de ces nombres quantiques? Pour une valeur donnée l le nombre quantique m_l peut avoir $2l+1$ valeurs différentes (t. I, § 181) et pour tous les trois nombres quantiques n, l, m_l, encore m_s peut avoir deux valeurs différentes. Ainsi, dans l'atome il peut y avoir simultanément $2(2l+1)$ électrons avec deux nombres quantiques n et l identiques, c'est-à-dire il ne peut y avoir que 2 électrons s ($l=0$), que 6 électrons p ($l=1$), que 10 électrons d ($l=3$), etc.

Voyons maintenant combien il peut y avoir dans l'atome d'électrons possédant un même nombre quantique principal n. Pour une valeur donnée n les électrons peuvent différer tout d'abord par leur nombre quantique l prenant en tout n valeurs : 0, 1, 2, ..., $n-1$, et pour n et l donnés il peut être lié simultanément dans l'atome $2(2l+1)$ électrons. Ainsi donc, le nombre maximal d'électrons à un même nombre quantique principal s'exprimera par la somme

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1)=2(1+3+5+\ldots)=2n^2.$$

On voit ainsi que, à première vue mystérieuse, la formule $2n^2$ exprimant le nombre d'éléments des différentes séries de la classification périodique s'explique de façon extrêmement simple : c'est tout simplement le nombre maximal d'électrons liés dans l'atome possédant un même nombre quantique principal. Ces électrons peuvent être dans l'atome au nombre de 2 pour le nombre quantique principal $n=1$, au nombre de 8 pour $n=2$, de 18 pour $n=3$, etc.

Pour une meilleure compréhension de ce fait il est utile d'analyser le tableau suivant :

Tableau VIII

n	$l=0\ 1\ 2\ 3\ 4$ $s\ p\ d\ f\ g$	Nombre maximal d'électrons
1	2	2
2	2+6	8
3	2+6+10	18
4	2+6+10+14	32
5	2+6+10+14+18	50

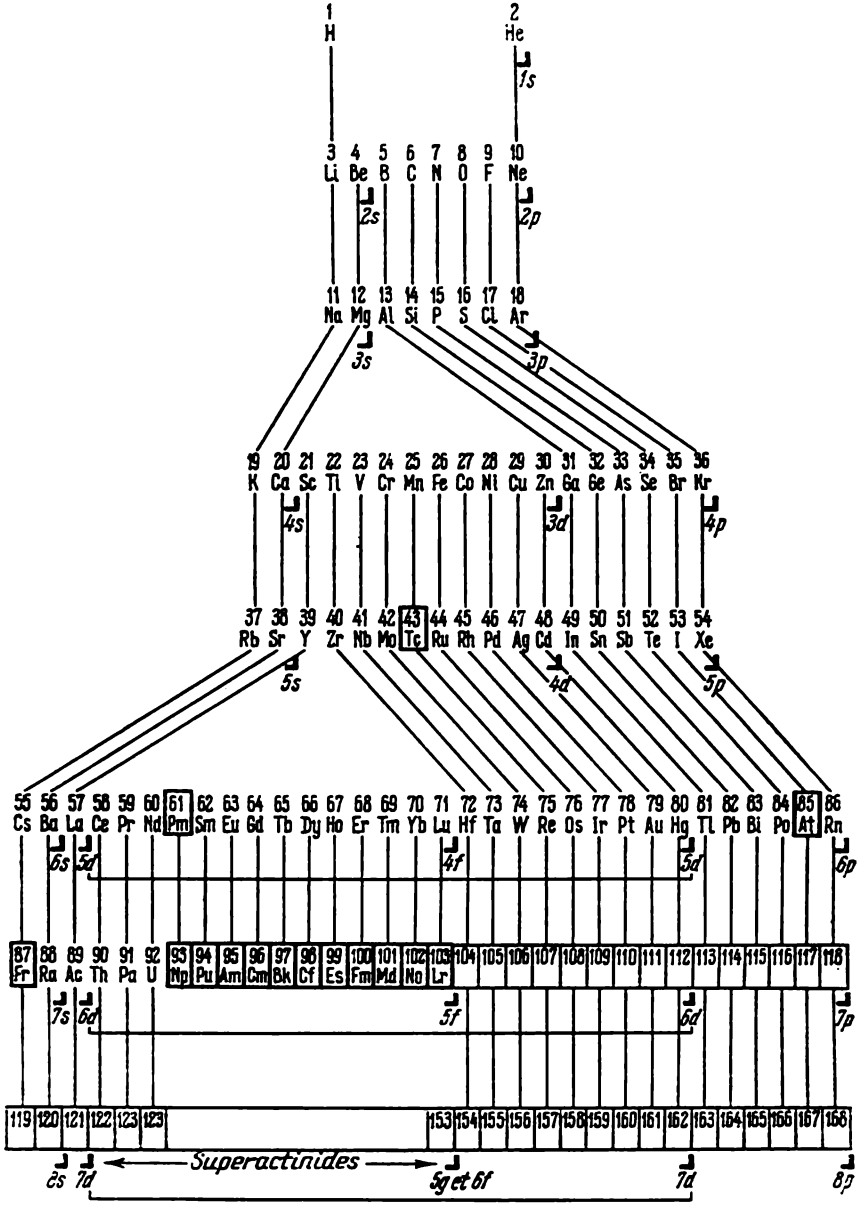


Fig. 48. Classification périodique des éléments (selon G. Siborg)

L'ensemble des électrons possédant un même nombre quantique principal forme une *couche*. L'ensemble des électrons possédant les mêmes n et l forme une enveloppe. Pour des valeurs différentes de n les couches possèdent des dénominations liées à la terminologie adoptée en spectroscopie des rayons X (voir t. I, § 35), à savoir :

n	...	1	2	3	4	5
couche	...	K	*L*	*M*	*N*	*O*

De ce qui vient d'être dit il découle que le principe de Pauli fournit l'image suivante de la structure de l'enveloppe électronique des atomes permettant d'expliquer la loi périodique de la classification des éléments. Chaque nouveau électron ajouté est lié dans l'état aux plus faibles nombres quantiques possibles. Ces électrons remplissent peu à peu la couche au même nombre quantique principal n. Quand leur nombre atteint la valeur maximale pour un n donné, c'est-à-dire $2n^2$, le remplissage de la couche s'achève et on obtient une structure stable (gaz noble). L'électron suivant commence déjà à remplir une nouvelle couche, etc. La classification périodique idéale selon le principe de Pauli devrait posséder la structure et les longueurs des périodes indiquées au tableau VIII.

Rapprochons de cette structure idéale des éléments le tableau réel représenté à la figure 48 sous une forme commode aux desseins poursuivis : chaque série de gauche débute par un métal alcalin et s'achève à droite par un gaz noble; les éléments analogues sont réunis par des traits. Le nombre d'éléments dans la couche : 2, 8, 8, 18, 18, 32 correspond à la formule $2n^2$, mais la succession de ces nombres ne coïncide pas avec celle du tableau idéal d'après lequel le nombre des éléments dans les lignes aurait dû être 2, 8, 18, 32 sans les *répétitions* de 8 et de 18.

§ 91. Structure des différentes périodes du tableau périodique de D. Mendeleïev

La raison de la non-concordance des tableaux idéal et réel des éléments réside dans ce que le premier s'appuyait sur des hypothèses trop idéalisées. On avait supposé que chaque électron se trouvait dans le champ coulombien du noyau et qu'entre les différents électrons il n'existait pas d'interactions, or en réalité, cette situation ne se réalise pas en général. On rèfera dans ce paragraphe, comme pour la première fois l'a réalisé Bohr (1921-1922), le travail d'édification du tableau périodique réel et établira en quel endroit précis l'ordre idéal de remplissage des couches et des sous-groupes est dérogé et quelles conséquences cela entraîne.

Commençons par le noyau « nu » de charge $+e$ et rapprochons de lui en pensée un électron. Il doit se placer dans l'état aux nombres quantiques les plus faibles et comme tous les états sont encore inoccupés, le premier électron sera lié au nombre quantique principal $n=1$ et au nombre quantique azimutal $l=0$, c'est-à-dire dans l'état $1s$. Augmentons la charge du

noyau de 1 et de façon infiniment lente rapprochons de l'atome un second électron, on obtiendra l'atome neutre de l'hélium. Son second électron sera également lié dans l'état $1s$, car selon le principe de Pauli (voir tableau VIII) dans cet état peuvent être liés deux électrons. En augmentant la charge encore de l'unité et en rapprochant un troisième électron on obtiendra l'atome de lithium. Ce troisième électron ne peut déjà être lié dans l'état $1s$, car la couche $K(n=1)$ de l'hélium est complète. L'état énergétique possible le plus voisin est l'état $2s$ ($n=2$, $l=0$), l'électron de valence du lithium étant justement lié dans cet état (fig. 49). Le quatrième électron du béryllium sera également lié dans l'état $2s$ mais le cinquième électron du bore ne peut être

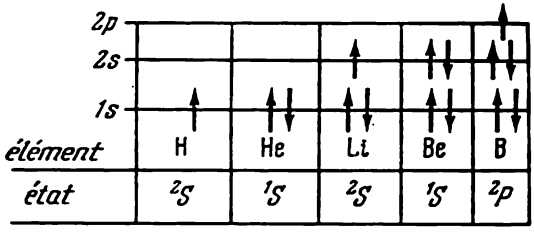


Fig. 49. Etats fondamentaux des atomes

lié dans cet état $2s$, le sous-groupe $n=2$, $l=0$ du béryllium étant déjà rempli. C'est pourquoi le cinquième électron du bore doit être lié dans l'état aux valeurs de l plus élevées, à savoir $n=2$, $l=1$, c'est-à-dire dans l'état $2p$. Les électrons suivants jusqu'au dixième (du néon) sont liés dans le même état, car dans le sous-groupe $n=2$, $l=1$ il y a six vacances (voir tableau VIII). La structure de l'atome du néon peut ainsi être représentée par la formule $1s^2 2s^2 2p^6$ où les indices indiquent le nombre d'électrons liés dans l'état donné. Toutes ces prévisions sont confirmées de façon impeccable par les données spectroscopiques.

Sur les figures 50 et 51 on a donné les diagrammes de Moseley pour les séries isoélectroniques Li I, Be II, B III, C IV et B I, C II, N III, O IV; le premier diagramme caractérise la liaison du troisième électron, le second, la liaison du cinquième électron. Sur la figure 50 on voit que la droite 2^2S du terme principal du système de trois électrons (Li I, Be II, etc.) court parallèlement à la droite en pointillé $n=2$ d'où il découle (voir § 91) que le nombre quantique principal $n=2$ est attribué au troisième électron de façon correcte. On voit de même sur la figure 51 que la droite 2^2P du terme principal d'un système de cinq électrons (B I, C II, etc.) s'étend parallèlement à la droite $n=2$.

Comme le dixième électron du néon achève de remplir la couche $L(n=2)$, le onzième électron du sodium est lié dans l'état $3s$ ($n=3$, $l=0$). Cela s'accorde bien avec les données spectroscopiques comme avec les données chimiques : le sodium, métal alcalin, est un analogue du lithium. Ensuite le remplissage s'effectue normalement (voir tableau IX) jusqu'à l'argon ($Z=18$) par lequel

s'achève le remplissage du sous-groupe $3p$. Le dix-neuvième électron du potassium dans le schéma idéal doit être lié dans l'état $3d$. Or cela est en contradiction avec les données chimiques et spectroscopiques. Du point de vue chimique le potassium étant un métal alcalin par analogie avec le sodium et le lithium doit avoir un électron de valence dans l'état $4s$. Les données spectroscopiques permettent de comprendre pourquoi le dix-

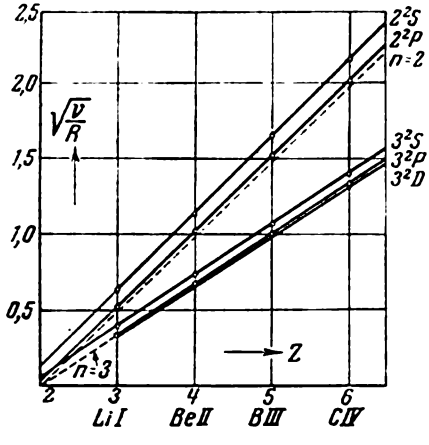


Fig. 50. Liaison du troisième électron

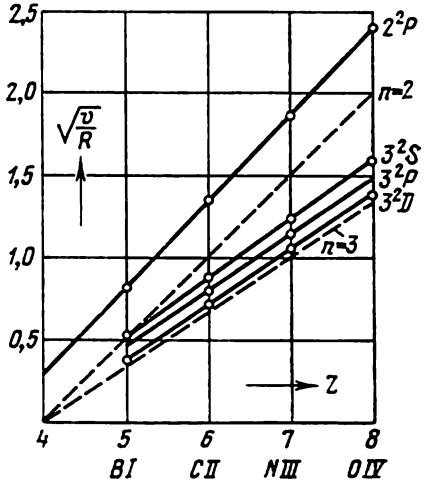


Fig. 51. Liaison du cinquième électron

neuvième électron du potassium est en réalité lié dans l'état $4s$ et non pas $3d$. Les diagrammes de Moseley de la série isoélectronique débutant par le potassium (voir fig. 59) montrent que la droite du terme 3^2D coupe la droite 4^2S entre $Z=20$ et $Z=21$. C'est pourquoi pour le potassium le terme 3^2D se dispose plus bas que le terme 4^2S et comme les termes sont proportionnels à l'énergie prise avec le signe moins, à l'état $3d$ du potassium correspond une plus grande énergie qu'à l'état $4s$ de sorte que dans l'état non excité le dix-neuvième électron doit s'ajouter précisément dans l'état $4s$ et non pas $3d$. Le vingtième électron du calcium est également lié dans l'état $4s$. C'est seulement avec le scandium ($Z=21$) que se rétablit le remplissage normal du sous-groupe $3d$ en accord complet avec le fait que pour le scandium notamment la droite 3^2D se trouve déjà au-dessus de la droite 4^2S. Une dérogation analogue à l'ordre normal de remplissage des sous-groupes et des couches a lieu pour le rubidium; son 37-ième électron est lié non pas dans l'état $4d$ (voir tableau IX), mais dans l'état $5s$, ce qui est également confirmé par les données chimiques et spectroscopiques. Le 38-ième électron du strontium est également lié dans l'état $5s$, mais à partir du 39-ième élément (yttrium) et jusqu'au 46-ième (palladium) compris, c'est le remplissage du sous-groupe $4d$ qui s'effectue.

Tableau IX

Z	Élément	K	L	M	N	O	P	Q	Potentiel d'ionisation (en eV)
		1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	7s	
1	H	1							13,539
2	He	2							24,45
3	Li	2	1						5,37
4	Be	2	2						9,48
5	B	2	2 1						8,4
6	C	2	2 2						11,217
7	N	2	2 3						14,47
8	O	2	2 4						13,56
9	F	2	2 5						18,6
10	Ne	2	2 6						21,48
11	Na	2	2 6	1					2,12
12	Mg	2	2 6	2					7,61
13	Al	2	2 6	2 1					5,96
14	Si	2	2 6	2 2					7,39
15	P	2	2 6	2 3					10,3
16	S	2	2 6	2 4					10,31
17	Cl	2	2 6	2 5					12,96
18	Ar	2	2 6	2 6					15,69
19	K	2	2 6	2 6	1				4,32
20	Ca	2	2 6	2 6	2				6,09
21	Sc	2	2 6	2 6 1	2				6,57
22	Ti	2	2 6	2 6 2	2				6,80
23	V	2	2 6	2 6 3	2				6,76
24	Cr	2	2 6	2 6 5	1				6,74
25	Mn	2	2 6	2 6 5	2				7,40
26	Fe	2	2 6	2 6 6	2				7,83
27	Co	2	2 6	2 6 7	2				7,81
28	Ni	2	2 6	2 6 8	2				7,606
29	Cu	2	2 6	2 6 10	1				7,69
30	Zn	2	2 6	2 6 10	2				9,35
31	Ga	2	2 6	2 6 10	2 1				5,97
32	Ge	2	2 6	2 6 10	2 2				7,85
33	As	2	2 6	2 6 10	2 3				9,4
34	Se	2	2 6	2 6 10	2 4				
35	Br	2	2 6	2 6 10	2 5				11,80
36	Kr	2	2 6	2 6 10	2 6				13,940
37	Rb	2	2 6	2 6 10	2 6	1			4,16
38	Sr	2	2 6	2 6 10	2 6	2			5,67
39	Y	2	2 6	2 6 10	2 6 1	2			6,5
40	Zr	2	2 6	2 6 10	2 6 2	2			
41	Nb	2	2 6	2 6 10	2 6 4	1			
42	Mo	2	2 6	2 6 10	2 6 5	1			7,35
43	Tc	2	2 6	2 6 10	2 6 6	1			
44	Ru	2	2 6	2 6 10	2 6 7	1			7,7
45	Rh	2	2 6	2 6 10	2 6 8	1			7,7
46	Pd	2	2 6	2 6 10	2 6 10				8,5
47	Ag	2	2 6	2 6 10	2 6 10	1			7,54
48	Cd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2			8,95

suite

Z	Elément	K	L		M			N				O				P		Q	Potentiel d'ionisation (en eV)
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1							5,76
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2							7,37
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3							8,5
52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4							
53	J	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5							10,44
54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6							12,078
55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4			1				3,88
56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5			2				5,19
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2				
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1		2				
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6	1		2				
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6	1		2				
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	1		2				
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6	1		2				
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6	1		2				
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2				
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8	2	6	1		2				
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6	1		2				
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6	1		2				
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6	1		2				
69	Tu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6	1		2				
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6	1		2				
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2				
72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2				
73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2				
74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2				
75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2				
76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2				
77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2				
78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	8		2				
79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1				9,20
80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2				10,39
81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1			6,08
82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2			7,39
83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3			8,0
84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4			
85	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5			
86	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			10,689
87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1		
88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1	
89	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2	
90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1	2	6	1	2	
91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2	
92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2	
93	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2	
94	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5	2	6	1	2	
95	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6	1	2	
96	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2	

Une violation intéressante et importante du cours normal de remplissage des couches a lieu pour les éléments dits terres rares ($Z=58-71$). Le 57-ième électron du lanthane est lié dans l'état $5d$; son sous-groupe $6s$ est complet comme les sous-groupes $5s$ et $5p$, mais le sous-groupe $4f$ se disposant profondément à l'intérieur n'est pas encore rempli. En commençant par le cérium ($Z=58$) et jusqu'au lutétium ($Z=71$) s'effectue le remplissage de ce sous-groupe intérieur $4f$, tandis que les sous-groupes extérieurs ne varient pas. C'est ce qui explique le fait bien connu de l'extrême ressemblance du point de vue chimique de tous les éléments du cérium au lutétium.

Une confirmation excellente de la justesse de la théorie de classification périodique des éléments fut la découverte de l'élément 72. Cet élément était inconnu jusqu'à 1922, mais on lui réservait une case dans la série des terres rares. Sur la base des considérations théoriques Bohr décida toutefois que la série des terres rares devait s'achever par l'élément 71, quant à l'élément 72 il devait être l'analogue du zirconium ($Z=40$). Sur la base de cette prévision on découvrit, en effet, dans les minerais de zircon un nouveau élément dont le spectre de rayonnement X fut attribué à l'élément 72 et qui par ses propriétés chimiques constituait un analogue du zirconium.

Ces derniers temps on a établi qu'à la suite de l'élément 89 (actinium) se place une seconde série d'éléments des terres rares dont le remplissage s'effectue dans le sous-groupe $5f$. A cette seconde série d'éléments des terres rares à côté des éléments lourds rencontrés dans la nature 90 Th, 91 Pa et 92 U appartiennent également les éléments transuraniens obtenus par synthèse 93 Np, 94 Pu, 95 Am, 96 Cm, 97 Bk, 98 Cf et les suivants.

On a donné dans le tableau IX la structure des atomes de tous les éléments.

§ 92. Spectres des atomes du second groupe de la classification périodique

Voyons maintenant les atomes du second groupe de la classification périodique des éléments. A leur nombre appartiennent les métaux alcalino-terreux

4 Be, 12 Mg, 20 Ca, 38 Sr, 56 Ba, 88 Ra,

de même que

30 Zn, 48 Cd, 80 Hg.

En qualité d'exemple on a donné sur la figure 52 un aperçu des séries les plus importantes et un schéma des niveaux d'énergie du magnésium neutre. On est ici en présence de la même situation que dans le cas de l'hélium : il y a deux systèmes de niveaux, singulets et triplets. Leurs combinaisons donnent tout d'abord les séries des raies singulets : la série principale $^1P_1-{}^1S_0$ ($\lambda=2852$ Å, 2025 Å, etc.); la série fine $^1S_0-{}^1P_1$ ($\lambda=1828$ Å, 5711 Å, etc.); la série diffuse $^1D_2-{}^1P_1$ ($\lambda=8806$ Å, 5528 Å, etc.). Des séries analogues se rencontrent pour le système des triplets : la série principale $^3P_{2,1,0}-{}^3S_1$ ($\lambda=15\,023$ Å, 15 032 Å, etc.); la série fine $^3S_1-{}^3P_{2,1,0}$ ($\lambda=5183$ Å, 5172 Å,

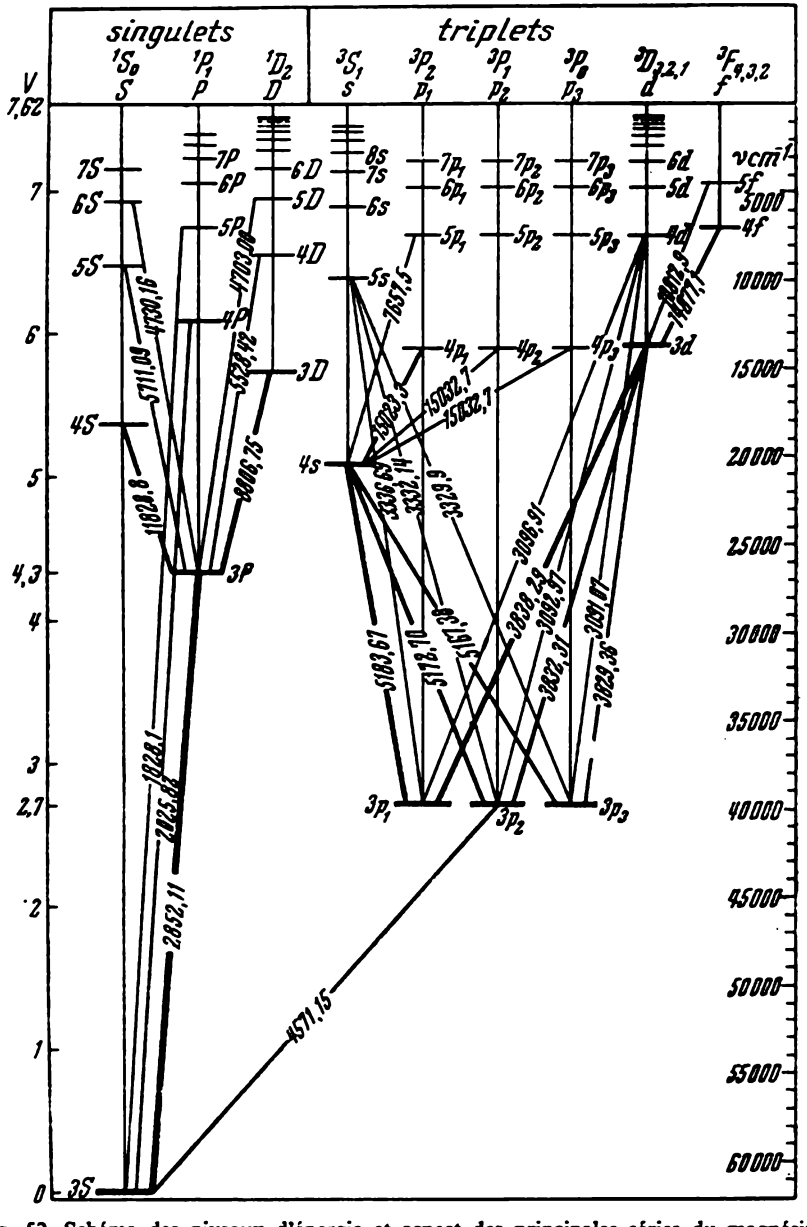


Fig. 52. Schéma des niveaux d'énergie et aspect des principales séries du magnésium neutre

etc.); la série diffuse ${}^3D_{3,2,1}-{}^3P_{2,1,0}$ ($\lambda=3838$ Å, 3832 Å, etc.). En qualité d'exception à la règle d'interdiction des intercombinaisons on a la raie bleue $\lambda=4571{,}15$ Å se formant pour la transition ${}^3P_1-{}^1S_0$. Cette raie est remarquable par le fait que son excitation exige une énergie minimale de 2,7 eV. Dans l'éclairement des vapeurs du magnésium par une lumière monochromatique de longueur d'onde 4571,15 Å l'atome absorbe cette lumière en passant de l'état normal ${}^1S_0$ dans l'état excité ${}^3P_1$ et au cours du retour à l'état normal émet de nouveau cette même longueur d'onde. La raie 4571,15 Å est donc une raie de *résonance*. Dans le cas du magnésium (et d'autres atomes bivalents) il apparaît toutefois une seconde raie de résonance 2852,11 Å (ultraviolette) se formant dans le système des singulets pour la transition ${}^1P_1-{}^1S_0$. Il n'est pas inutile de noter ici que des trois transitions d'intercombinaison voisines ${}^3P_2-{}^1S_0$, ${}^3P_1-{}^1S_0$, ${}^3P_0-{}^1S_0$ ne se réalise qu'une seule ${}^3P_1-{}^1S_0$. De même ne se réalisent pas les transitions ${}^3S_1-{}^1S_0$. La raison en sera donnée plus bas. Les spectres des autres atomes du second groupe sont de nature analogue. Sur la figure 53 on a donné plusieurs exemples de triplets de leurs spectres.

Pour interpréter les spectres des atomes à deux électrons de valence il est logique d'utiliser le modèle vectoriel analogue à celui introduit déjà pour le cas des atomes monovalents du premier groupe (métaux alcalins). Au cas d'atomes du second groupe $Z-2$ électrons forment l'enveloppe du gaz noble [pour le béryllium ($Z=4$) c'est l'enveloppe de l'hélium, pour le magnésium ($Z=12$) c'est celle du néon, etc.]. Le moment total d'une telle enveloppe, comme il découle d'une série de propriétés des gaz nobles, est égal à zéro *). De sorte que les propriétés spectrales des atomes du second groupe sont dues à la présence des deux derniers électrons de *valence*.

Le modèle vectoriel pour les atomes à deux électrons de valence se compose de quatre vecteurs : deux moments orbitaux $\mathbf{l}_1$ et $\mathbf{l}_2$ et deux moments du spin $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$. En l'absence du champ extérieur ou dans un champ magnétique faible tous ces quatre vecteurs se combinent entre eux en donnant le vecteur du moment cinétique total de l'atome $\mathbf{J}$ dont la direction et la grandeur sont constantes. Il faut toutefois trancher ici la question de l'ordre dans lequel se combinent entre eux les vecteurs des moments orbital et du spin : est-ce qu'en premier lieu se combinent les vecteurs $\mathbf{l}$ et $\mathbf{s}$ pour chacun des électrons et c'est seulement ensuite que s'additionnent les vecteurs $\mathbf{j}_1$ et $\mathbf{j}_2$ en donnant le vecteur $\mathbf{J}$ ou, au contraire, c'est d'abord les vecteurs $\mathbf{s}_i$ et $\mathbf{l}_i$ qui s'additionnent pour les différents électrons et, ensuite, les vecteurs obtenus $\mathbf{S}$ et $\mathbf{L}$ sont composés pour donner le vecteur $\mathbf{J}$. Il est évident que l'ordre des additions touche à la question de la grandeur de l'énergie de liaison et revient à déterminer laquelle des liaisons est la plus forte : la liaison des spins des différents électrons entre eux et des moments orbitaux entre eux ou la liaison spin-orbite pour chacun des électrons. Les deux va-

*) Au cas de l'hélium cela découle de sa structure déjà connue : dans l'état fondamental les deux électrons se trouvent dans l'état $1s$ et les projections de leurs spins sont antiparallèles.

riantes du modèle vectoriel sont données à la figure 54. Toutes les deux elles fournissent un même nombre d'états possibles, mais ces états seront différents et seule la comparaison avec les résultats de l'analyse des spectres étudiés peut répondre à cette question. Une telle analyse réalisée sur la base d'un grand nombre de matériaux expérimentaux montra qu'en général les spectres de tous les atomes complexes possèdent dans la majorité des cas des liaisons spin-spin et non pas spin-orbite. C'est pourquoi le premier type de liaison est habituellement appelé liaison normale.

Examinons tout d'abord la composition des vecteurs $\mathbf{l}_1$ et $\mathbf{l}_2$. Les valeurs numériques de ces vecteurs sont égales respectivement à

$$\sqrt{l_1(l_1+1)}\hbar \quad \text{et} \quad \sqrt{l_2(l_2+1)}\hbar.$$

Leur composition s'effectue d'après la règle du parallélogramme, mais

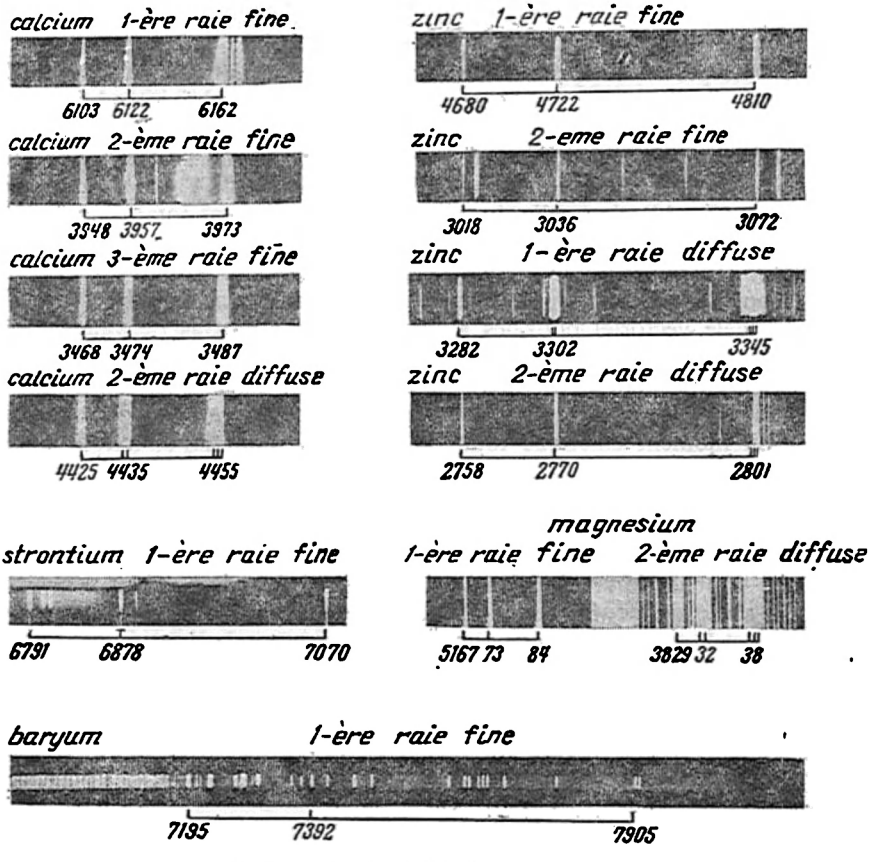


Fig. 53. Exemples de triplets des séries fine et diffuse

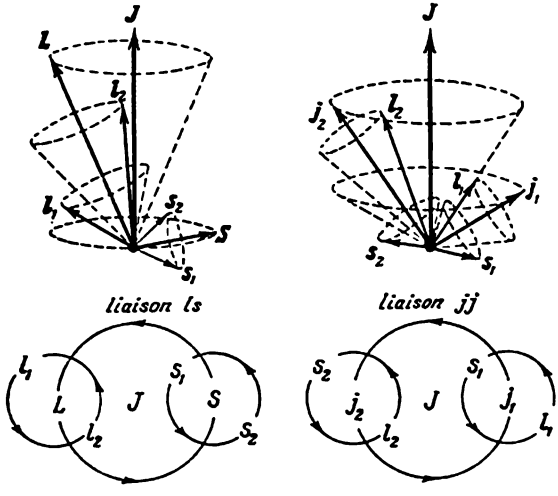


Fig. 54. Deux types de liaison : liaison normale *ls* et liaison *jj*

comme le vecteur résultant **L** est également le vecteur impulsion quantique, la combinaison des vecteurs $\mathbf{l}_1$ et $\mathbf{l}_2$ n'est possible que pour des angles tels que le vecteur résultant **L** soit égal à

$$|\mathbf{L}|=\sqrt{L(L+1)}\hbar,$$

et cela pour $l_1>l_2$

$$L=l_1+l_2,\quad l_1+l_2-1,\quad \ldots,\quad l_1-l_2. \tag{92.1}$$

Examinons un exemple. Soit $l_1=3$, $l_2=2$, c'est-à-dire

$$|l_1|=\sqrt{12}\hbar,\quad |l_2|=\sqrt{6}\hbar.$$

Selon (92.1) les valeurs possibles de L seront

$$L=5,\quad 4,\quad 3,\quad 2,\quad 1,$$

de sorte que

$$|\mathbf{L}|=\sqrt{30}\hbar,\quad \sqrt{20}\hbar,\quad \sqrt{12}\hbar,\quad \sqrt{6}\hbar,\quad \sqrt{2}\hbar.$$

Un procédé graphique fort simple permet d'obtenir aussitôt toutes ces valeurs. Portons sur les deux axes de coordonnées les valeurs possibles de l'impulsion orbitale en unités $\hbar$, c'est-à-dire $\sqrt{2}$, $\sqrt{6}$, ..., et traçons de l'origine des coordonnées des arcs de cercle de ces rayons (fig. 55). Pour obtenir maintenant tous les vecteurs résultants possibles $\mathbf{l}_1$ et $\mathbf{l}_2$ de l'exemple donné décrivons du point de l'axe des ordonnées $\sqrt{12}$ une demi-circonférence de rayon $\sqrt{6}$. Les rayons vecteurs menés de l'origine des coordonnées vers

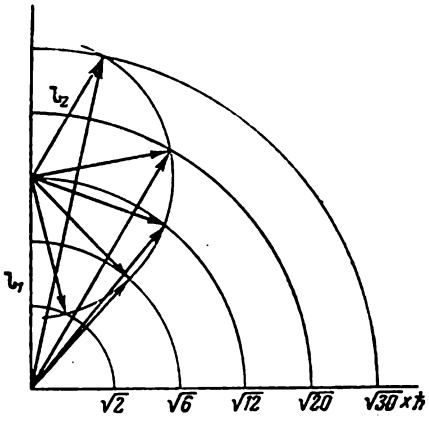


Fig. 55. Composition des impulsions orbitales

les points d'intersection de cette demi-circonférence avec le système d'arcs tracés au préalable constitueront dans le cas donné tous les vecteurs possibles de la somme $\mathbf{l}_1+\mathbf{l}_2$.

Dans la composition des vecteurs du spin $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$ on obtient également le vecteur résultant $\mathbf{S}$

$$|\mathbf{S}|=\sqrt{S(S+1)}\hbar,$$

mais toutefois pour les valeurs de S il n'y a que deux possibilités

$$S=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=1 \quad \text{et} \quad S=\frac{1}{2}-\frac{1}{2}=0,$$

soit

$$|\mathbf{S}|=\sqrt{2}\hbar \quad \text{ou} \quad 0.$$

Enfin, la composition de $\mathbf{L}$ et $\mathbf{S}$ donne le moment total de l'impulsion de l'atome $\mathbf{J}$ dont la grandeur se détermine par la formule

$$|\mathbf{J}|=\sqrt{J(J+1)}\hbar,$$

et comme dans la composition de $\mathbf{l}_1$ et $\mathbf{l}_2$ le nombre quantique J prend les valeurs suivantes :

$$J=L+S, \quad L+S-1, \quad \ldots, \quad L-S.$$

Comme dans le cas de deux électrons S ne prend que deux valeurs

$$S=0 \quad \text{ou} \quad 1,$$

pour chaque L les valeurs possibles de J seront

$$J=L \quad \text{ou} \quad J=L+1, \quad L, \quad L-1.$$

Si les deux électrons se trouvent dans l'état s ($l_1=l_2=0$) avec un même nombre quantique principal (par exemple $2s2s$ au cas du béryllium, $3s3s$ au cas du magnésium, etc.), la seule valeur possible de S sera 0, car en vertu du principe de Pauli ces électrons doivent posséder obligatoirement des projections du spin antiparallèles. Ainsi la seule valeur possible de J sera également zéro. On obtient ainsi un seul terme normal (singulet) $^1S_0$. Prenons maintenant une autre combinaison quelconque, par exemple $3s3p$ (pour le magnésium voir fig. 52). Dans ce cas $l_1=0$, $l_2=1$, donc L n'a qu'une seule valeur $L=1$ et S a toujours deux valeurs 0 et 1. Pour J sont donc possibles les valeurs

$$J=1, \quad J=2, \quad 1, \quad 0.$$

Les termes correspondants seront

$$^1P_1; \quad ^3P_2, \quad ^3P_1, \quad ^3P_0.$$

Un grand nombre de termes différents est obtenu pour la combinaison $p(l_1=1)$ et $d(l_2=2)$ des électrons. Dans ce cas les valeurs possibles de L et les termes correspondants seront

$$L=3,\quad 2,\quad 1,$$

$$\text{terme : } F,\ D,\ P.$$

Pour chacun des termes sont possibles deux groupes de valeurs de J : a) $J=L\,(S=0)$, termes singulets; b) $J=L+1, L, L-1 (S=1)$, termes triplets. Tous les termes obtenus sont groupés au tableau X.

Tableau X

Singulets ($S=0$)				Triplets ($S=1$)				
J	1	2	3	0	1	2	3	4
$L=1$	$^1P_1$			$^3P_0$	$^3P_1$	$^3P_2$		
$L=2$		$^1D_2$			$^3D_1$	$^3D_2$	$^3D_3$	
$L=3$			$^1F_3$			$^3F_2$	$^3F_3$	$^3F_4$

Le modèle vectoriel permet de formuler la règle des intervalles des spectres triplets remarquable par sa simplicité. Dans le dernier des exemples examinés on a obtenu les groupes suivants de termes :

$$^3P_0,\ ^3P_1,\ ^3P_2;\ ^3D_1,\ ^3D_2,\ ^3D_3;\ ^3F_2,\ ^3F_3,\ ^3F_4.$$

Si on calcule l'écart entre les termes voisins, c'est-à-dire les intervalles de scission, on obtient les résultats suivants :

$$\frac{^3P_0-{}^3P_1}{^3P_1-{}^3P_2}=1:2;\quad \frac{^3D_1-{}^3D_2}{^3D_2-{}^3D_3}=2:3;\quad \frac{^3F_2-{}^3F_3}{^3F_3-{}^3F_4}=3:4.$$

Dans le tableau ci-dessous sont donnés plusieurs exemples illustrant cette règle.

Tableau XI

Rapport théorique des écarts 2:1				Rapport théorique des écarts 3:2			
Elément. Configuration	$^3P_0-{}^3P_1$	$^3P_1-{}^3P_2$	Rapport observé	Elément. Configuration	$^3D_1-{}^3D_2$	$^3D_2-D_3-{}^3D_3$	Rapport observé
Ca $3d$ $3d$	13,5	26,9	2,0	Ca $3d$ $4s$	13,6	21,7	1,6
Ca $3s$ $4p$	52,3	105,9	2,0	Ca $3d$ $4p$	26,7	40,0	1,5
Sr $5s$ $5p$	187,0	394,6	2,1	Zn $4s$ $4d$	3,4	4,6	1,4
Mg $3s$ $3p$	20,0	40,9	2,0	Cd $5s$ $5d$	11,7	18,2	1,6
Zn $4s$ $4p$	190,0	389,0	2,0	Cd $4s$ $4d$	3,8	5,6	1,5

Pour les arguments à l'appui de cette règle il faut se référer aux cours spéciaux de spectroscopie théorique *).

*) Voir S. Frisch, *Spectres optiques des atomes*, Fizmatguiz, 1963.

§ 93. Certaines régularités des spectres complexes

Le modèle vectoriel permet de prévoir avec une précision remarquable les moindres particularités des spectres des atomes complexes. On n'a pas ici la possibilité de s'arrêter sur les détails et en guise d'illustration citons quelques régularités simples observées pour des spectres complexes :

1. *Règle de déplacement.* Cette règle s'énonce ainsi : *le spectre et les niveaux d'énergie de l'atome de numéro atomique Z sont analogues au spectre et aux niveaux d'énergie de l'atome simplement ionisé du numéro atomique* $Z+1$. Les exemples de cette régularité ont été rencontrés à maintes reprises. Rappelons que les spectres de H et de He^+ et Li^+, etc., sont absolument analogues. Cette règle se vérifie également pour les spectres des atomes complexes.

2. *La règle d'alternance des multiplicités* s'énonce ainsi : *les termes spectraux des éléments successifs du tableau périodique possèdent alternativement des multiplicités paires et impaires.* On sait déjà que les métaux alcalins (I groupe de la classification périodique) possèdent des termes doublets et les métaux alcalino-terreux (II groupe de la classification périodique) des termes singulets et triplets. C'est un des exemples d'une règle relativement générale qui découle directement du schéma vectoriel.

Le modèle vectoriel pour plusieurs électrons se construit de la façon suivante. Soit un atome à n électrons. Chacun d'eux possède un moment orbital $\mathbf{l}$ et un moment du spin $\mathbf{S}$. Au cas d'une liaison normale les moments orbital et de spin s'additionnent séparément

$$\mathbf{L}=\sum_i \mathbf{l}_i, \quad \mathbf{S}=\sum_i \mathbf{S}_i,$$

et la somme de $\mathbf{L}$ et $\mathbf{S}$ donne le moment total de l'atome $\mathbf{J}$

$$\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}.$$

Dans la composition de $\mathbf{l}_i$ et de $\mathbf{S}_i$ on remplit les règles de quantification rencontrées pour l'addition de deux moments. En particulier, le nombre quantique du spin total S sera un entier ou un demi-entier suivant que le nombre des électrons est pair ou impair : au cas d'un électron $S=\frac{1}{2}$; pour deux électrons $S=0$ ou 1; pour trois $S=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=\frac{3}{2}$ ou $\frac{1}{2}-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=\frac{1}{2}$; pour quatre $S=0$, 1 ou 2, etc. Le moment total $\mathbf{J}$ est

$$|\mathbf{J}|=\sqrt{J(J+1)}\hbar,$$

avec

$$J=L+S; \quad L+S-1, \quad \ldots, \quad |L-S|.$$

Il est évident que si $L>S$, le nombre de valeurs possibles de J est égal à $2S+1$. Ainsi donc, dans le cas de trois électrons on obtient deux systèmes de termes : pour $S=1/2$ le nombre de valeurs possibles de J, c'est-à-dire

la multiplicité du terme, est égal à deux; pour $S=3/2$ on a $2S+1=4$, c'est-à-dire la multiplicité est égale à quatre (termes quadruplets). Dans le cas de quatre électrons $S=0$, 1, 2; respectivement

$J=L$, singulets,

$J=L+1$, L, $L-1$, triplets,

$J=L+2$, $L+1$, L, $L-1$, $L-2$, quintuplets.

On voit que pour un nombre d'électrons en croissance progressive il s'observe réellement une alternance de multiplicités paires et impaires. L'expérience confirme de façon absolument exacte ces prévisions. Ainsi, par exemple, pour les éléments de la première période de la classification périodique (18 éléments de 19 K à 36 Kr) on observe l'alternance suivante des multiplicités :

19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V
Doublets	Singulets Triplets	Doublets Quadruplets	Singulets Triplets Quintuplets	Doublets Quadruplets Sextuplets

Pour l'élément 24 Cr suivant le vanadium on observe tous les multiplets impairs à l'exception des singulets (c'est-à-dire on a des triplets, des quintuplets et des septuplets), etc. Sur la figure 56 on a fourni des exemples de multiplets indiqués dans le tableau en ne mentionnant que les raies les plus intenses de chacun des multiplets.

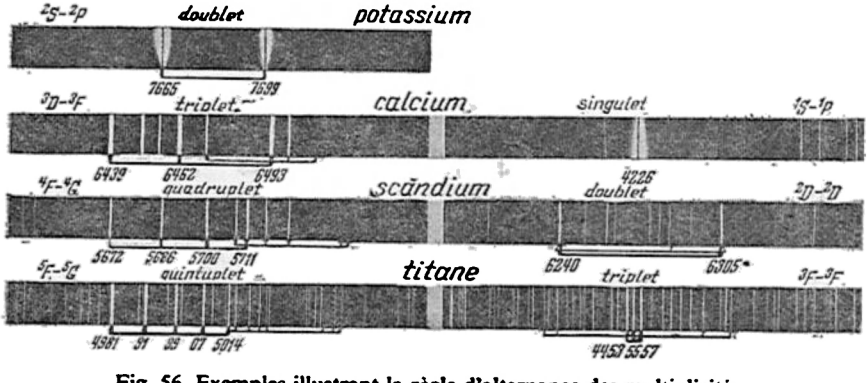


Fig. 56. Exemples illustrant la règle d'alternance des multiplicités

§ 94. Propriétés magnétiques des atomes

L'existence du moment mécanique comme du moment magnétique de l'atome qui lui est lié est révélée non seulement par des méthodes spectroscopiques, mais également par des propriétés magnétiques des atomes. Il est tout d'abord évident que si $J=0$, le moment magnétique est aussi nul, l'atome devenant diamagnétique; au contraire, pour $J\neq 0$ il acquiert des propriétés paramagnétiques. La théorie classique du paramagnétisme a été développée par Langevin déjà au début du XX$^{\text{ème}}$ siècle. Selon cette théorie on attribuait aux atomes des substances paramagnétiques un moment magnétique dipolaire déterminé. Le champ magnétique extérieur oriente ces dipôles élémentaires, quant à l'agitation thermique elle désorganise cette orientation. Les propriétés paramagnétiques macroscopiques se déduisent donc de l'équilibre statistique entre ces deux facteurs. En utilisant la statistique classique Langevin évalua les constantes paramagnétiques de la substance; en accord avec les conceptions classiques il supposait équiprobables tous les angles d'orientation des dipôles magnétiques relativement à la direction du champ extérieur*). La susceptibilité paramagnétique rapportée à une mole de substance devient ainsi égale à

$$\chi_m=\frac{c}{T}, \tag{94.1}$$

où T est la température absolue, c la constante dite de Curie s'exprimant selon Langevin de la façon suivante :

$$c=\frac{1}{3}\frac{\mu^2 N_0^2}{R} \tag{94.2}$$

(R étant la constante universelle des gaz, N_0 le nombre d'Avogadro, μ le moment magnétique du dipôle élémentaire). Le facteur 1/3 s'obtient en prenant la moyenne sur toutes les orientations possibles des dipôles en admettant que ces orientations sont équiprobables. En mécanique quantique cette hypothèse ne peut être conservée, car par suite de la quantification spatiale, toutes les orientations ne sont pas possibles et ne conviennent que celles pour lesquelles le nombre quantique magnétique de l'atome prend des valeurs discrètes

$$m=J,\quad (J-1),\quad \ldots,\quad -J.$$

Si on établit la moyenne de ces orientations discrètes**), au lieu de 1/3 on obtient

$$\frac{J(J+1)}{3j^2}=\frac{J+1}{3j},$$

*) Pour l'exposé de la théorie de Langevin voir, par exemple, le livre de R. Becker, *Elektronentheorie*, Bd. 2. Voir aussi un livre très pittoresque de D. Mattis, *The Theory of magnetism*, New York, 1965.

**) Voir R. Becker, *Elektronentheorie*, Bd. 2.

et par suite se modifie un peu l'expression de la constante de Curie : au lieu de (94.2) on a

$$c=\frac{\mu^2N^2}{3R}\frac{(J+1)}{J}. \tag{94.3}$$

Le moment magnétique de l'atome, comme on l'a vu au § 78, s'exprime au moyen du magnéton de Bohr M_0 :

$$\mu=\overline{M}_j=g\sqrt{J(J+1)}M_0,$$

ou approximativement (pour des j suffisamment grands) *)

$$\mu=gJM_0, \tag{94.4}$$

ce qui donne pour la constante de Curie

$$c=\frac{N_0^2M_0^2}{3R}g^2J(J+1). \tag{94.5}$$

Pour calculer au moyen de cette formule la constante de Curie il faut donc connaître j. Si j est inconnu, pour la vérification de la formule (94.5) on calcule, en se servant de la constante de Curie c donnée par l'expérience, $g\sqrt{J(J+1)}$, c'est-à-dire le moment magnétique de l'atome en magnétons de Bohr

$$g\sqrt{J(J+1)}=\frac{1}{N_0M_0}\sqrt{3Rc}=\frac{\sqrt{3R}}{M_B}\sqrt{c}$$

(M_B est le magnéton de Bohr d'une mole=5585 erg·gauss·mole^{-1}). Substituant les valeurs numériques on obtient

$$g\sqrt{J(J+1)}=\frac{\sqrt{8{,}31\cdot10^7\cdot3}}{5585}\sqrt{c}=2{,}83\sqrt{c}. \tag{94.6}$$

Hund à qui appartient la formule (94.6) l'avait comparée avec les données expérimentales pour des atomes des terres rares triplement ionisés et pour des ions du groupe du fer. La raison pour laquelle il fut commode de choisir précisément les atomes des terres rares triplement ionisés s'éclaircit en se rapportant à la théorie de la classification périodique. Les propriétés spectroscopiques et magnétiques des atomes des terres rares sont fonction des électrons intérieurs $4f$ et dans ce cas la couche extérieure des ions triplement ionisés est fermée, tout le moment magnétique n'étant déterminé que par les électrons $4f$.

La coïncidence avec l'expérience pour les ions des terres rares est très bonne comme le montre la figure 57 où en trait continu est représentée la variation du moment magnétique calculée par la formule (94.6) et en

*) Les considérations exposées sont, à proprement parler, simplifiées et ne tiennent pas compte des particularités quantiques du moment cinétique. La formule exacte est plus compliquée, mais, en principe, elle ne contient rien de nouveau.

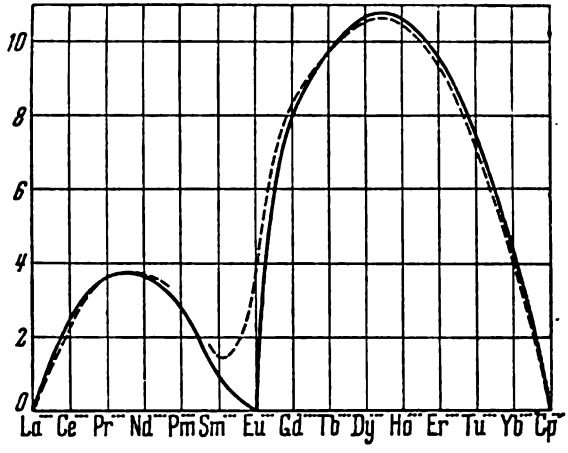


Fig. 57. Paramagnétisme des terres rares

pointillé la courbe construite sur la base des données de l'expérience. Au cas des ions du groupe du fer la coïncidence est peu satisfaisante, ce qui s'explique vraisemblablement par la complexité de leur structure multiplet.

§ 95. Spectres des ions isoélectroniques

On appelle ions isoélectroniques des ions renfermant dans leur enveloppe le même nombre d'électrons. Examinons, par exemple, la série des électrons débutant par le lithium : 3 Li, 4 Be, 5 B, 6 C, ... Le lithium a trois électrons, le béryllium 4, le bore 5, le carbone 6. De sorte que si on prend la série débutant par le lithium neutre et se prolongeant par les ions Be^{+}, B^{++}, C^{+++}, ..., tous ces ions auront le même nombre d'électrons que le lithium, c'est-à-dire 3. Une habitude s'est prise en spectroscopie de désigner les atomes neutres en adjoignant à leur symbole le chiffre romain I, aux ions simplement ionisés, le chiffre romain II, etc. Ainsi donc, la série

Li I, Be II, B III, C IV, ...

est isoélectronique. L'étude expérimentale des spectres de ces séries isoélectroniques se complique du fait de la difficulté d'obtenir des atomes fortement ionisés. Ces difficultés furent surmontées par Millikan et Bowen qui utilisèrent la méthode des « décharges chaudes », c'est-à-dire en produisant des étincelles dans un vide poussé.

La particularité la plus intéressante des spectres des atomes et des ions isoélectroniques est que ces spectres possèdent une structure absolument analogue. On a donné sur la figure 58 des photographies des premiers termes de la série principale pour le groupe isoélectronique à 19 électrons :

K I, Ca II, Sc III, Ti IV, V V.

Comme on le voit, pour tous les atomes ces raies sont des doublets, tandis que, par exemple, pour le calcium neutre on n'obtient que des raies singulets et triplets.

Ce qui importe pour nous ce sont les résultats obtenus de la comparaison des termes identiques pour des ions isoélectroniques distincts. Ces termes ne sont pas généralement parlant hydrogénoïdes. Ils peuvent être évidemment représentés par la formule de Rydberg

$$T=\frac{RZ_{\text{eff}}^2}{(n+\sigma)^2},$$

où Z_{eff} est la charge effective de la carcasse, c'est-à-dire pour l'atome neutre $Z_{\text{eff}}=1$, pour l'ion simplement ionisé $Z_{\text{eff}}=2$, etc.

Or, comme il a été déjà indiqué au § 76, la correction peut être apportée non pas au nombre quantique principal n, mais à la charge du noyau Z.

C'est ainsi qu'on a procédé au § 76 et antérieurement dans la description du spectre des rayons X au t. I, § 36. Par exemple, la fréquence de la raie K_α pour les différents éléments fut écrite sous la forme

$$\nu=R(Z-1)^2\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{2^2}\right),$$

où Z est la charge vraie du noyau. Il en découle que les termes K prennent la forme

$$T_n=\frac{R(Z-1)^2}{n^2}.$$

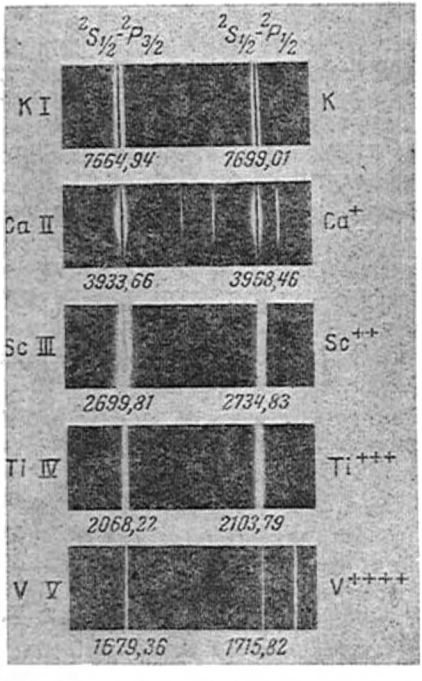


Fig. 58. Doublets de la série principale pour le groupe isoélectronique K I, Ca II, Sc III, Ti IV, V V

Par analogie, les termes L se représentent par la formule

$$T_n=\frac{R(Z-7{,}4)^2}{n^2}.$$

On voit que ce procédé de représentation des termes s'appuie sur la formule des termes de Balmer

$$T_n=\frac{RZ^2}{n^2},$$

la correction étant apportée à la charge du noyau Z, tandis que dans la formule de Rydberg la correction s'introduisait dans le nombre quantique

principal n. Il est évident que la correction dans les termes des rayons X est une « constante de l'effet d'écran » : elle indique dans quelle mesure pour un électron rayonnant la charge du noyau est compensée par les autres électrons. En désignant la correction par δ écrivons la formule des termes des rayons X sous la forme

$$\sqrt{\frac{T_n}{R}}=\frac{1}{n}(Z-\delta).$$

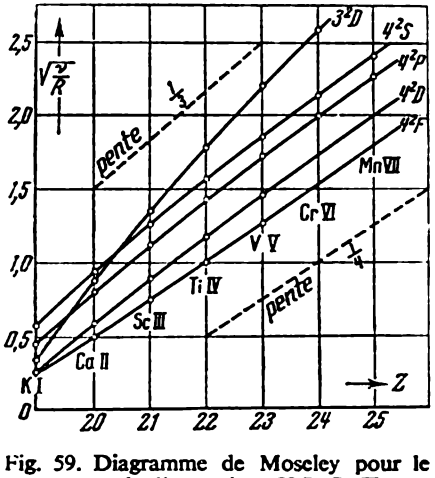


Fig. 59. Diagramme de Moseley pour le groupe isoélectronique K I, Ca II

Mais c'est bien la loi connue de Moseley (t. I, § 36) selon laquelle entre $\sqrt{T}$ et Z il s'établit une liaison linéaire. En portant en ordonnées $\sqrt{T/R}$ au lieu de $\sqrt{T}$ et en abscisses Z on obtient une droite dont la pente est $1/n$.

Millikan et Bowen ont calculé les termes des séries isoélectroniques d'après la formule de Moseley. Sur la figure 59 on a représenté le diagramme de Moseley pour la série isoélectronique débutant par K I. Comme on voit, dans tous les cas pour les termes au nombre quantique principal identique on obtient des lignes presque droites et parallèles à la droite de pente $1/n$. Comme on l'a vu au § 91, il est important que la droite du terme 3^2D coupe la droite 4^2S entre $Z=20$ et $Z=21$, de sorte que pour K I le terme 3^2D se dispose au-dessous du terme 4^2S.

On a fourni au tableau XII les grandeurs de la constante de l'effet d'écran δ pour des termes différents calculées sur la base des données empiriques pour la série K I, Ca II, ..., dont les atomes possèdent chacun 19 électrons. Comme il fallait s'y attendre pour les termes D et F l'action de blindage des 18 électrons se manifeste presque complètement, tandis que pour les termes S la quantité δ se trouve entre 17,7 et 15,6.

Tableau XII

Terme	K I	Ca II	Sc III	Ti IV	V V
3^2D	17,95	17,40	16,95	16,65	16,43
4^2S	16,74	16,26	15,96	15,74	15,58
4^2D	17,95	17,61	17,43	17,29	17,18
4^2F	18,00	17,99	17,97	17,94	17,91

§ 96. Spectres des rayons X

Comme il a été déjà montré au t. I, § 35, le trait caractéristique des spectres des rayons X réside dans leur simplicité et uniformité parfaite. Tandis que les spectres optiques se modifient sensiblement en passant d'un groupe de la classification périodique à un autre, les spectres des rayons X de *tous les éléments* sont constitués d'un nombre réduit de raies se disposant de façon semblable les unes par rapport aux autres et présentant toujours la même structure fine. Le numéro atomique Z croissant, tout le spectre des rayons X se trouve en quelque sorte décalé vers les ondes courtes sans modification de sa structure. Le mécanisme de ce déplacement est également très simple; il est régi par la loi de Moseley (voir t. I, § 36) selon laquelle la racine carrée de la fréquence des raies correspondantes du spectre de différents atomes est tout simplement proportionnelle au numéro atomique.

La simplicité et *la nature monotone* (c'est-à-dire l'absence de périodicité) du changement des spectres des rayons X avec la variation du numéro atomique indiquent que les spectres des rayons X se forment non pas dans les parties périphériques mais dans les parties intérieures des atomes. Une autre particularité remarquable des spectres d'absorption des rayons X fournit la clef de leur origine : dans les spectres des rayons X il ne se produit pas de *renversement de raies* si caractéristique pour les spectres optiques (il suffit de rappeler l'exemple de renversement de la raie D du sodium à la traversée par la lumière d'une source au spectre continu des vapeurs du sodium). Si on fait traverser une couche d'un élément quelconque à un rayonnement X de freinage se décomposant en un spectre continu (voir t. I, § 35), on n'observe pas dans le spectre d'absorption de *raies* sombres caractéristiques de cet élément mais on distingue des bandes continues et larges avec des bords accusés du côté des ondes longues. Cela peut être illustré de façon parlante sur l'exemple de la série K où les relations sont particulièrement simples. Sur la figure 60 on a représenté schématiquement dans la partie inférieure du dessin le spectre de raies d'émission de la série K et dans la partie du haut l'allure de l'absorption dans le même élément. Comme on voit, avec la diminution de la longueur d'onde l'absorption décroît, mais pour une longueur d'onde déterminée voisine de la longueur d'onde de la raie K_γ elle augmente brusquement pour diminuer ensuite de façon progressive avec le décroissement ultérieur de la longueur d'onde. La limite de la bande étalée d'absorption se formant ainsi est en réalité quelque peu déplacée vers les ondes courtes relativement à la raie K_γ et coïncide exactement avec la limite de la série K.

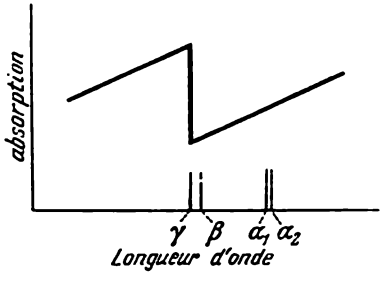


Fig. 60. Corrélation entre le spectre de rayons X de la série K en émission et en absorption

A la figure 61 sont données des photographies sur lesquelles on voit distinctement les bandes d'absorption de Ag et Br (photoémulsions) avec leurs bords bien marqués. La nature continue du spectre d'absorption de rayons X indique immédiatement que l'un des deux états entrant en combinaison au cours de l'absorption n'est pas quantifié (voir t. I, § 119). Puisque du côté des ondes longues la bande d'absorption présente un bord bien accusé coïncidant avec la limite de la série, on est en droit de conclure que le processus d'absorption de la longueur d'onde correspondant au bord

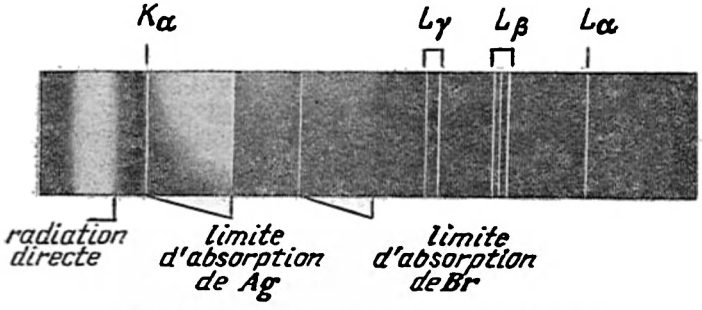


Fig. 61. Bandes d'absorption du brome et de l'argent

de la bande se résout par la libération d'un électron lié à l'atome, c'est-à-dire par l'ionisation de l'atome. Pour de grandes longueurs d'ondes l'énergie du quantum $h\nu$ est insuffisante pour la libération de l'électron, tandis que pour des longueurs d'ondes moindres l'énergie suffit non seulement à la libération de l'électron, mais également à la communication à cet électron d'une énergie cinétique. Ensuite, puisque les rayons X se forment dans les parties profondes de la structure de l'atome, il s'agit ici de la libération de l'un des électrons *intérieurs*.

Kossel a donné la représentation suivante de la formation des spectres de rayons X. Pour la formation du spectre d'émission il faut que l'atome soit mis au préalable en état excité. Cette excitation pour un spectre des rayons X ne peut se manifester que par la libération de l'un des électrons intérieurs, ce que confirme justement la nature du spectre d'absorption des rayons X. Si sous l'influence de l'électron cathodique ou du rayonnement X venant de l'extérieur il se libère un des deux électrons de la couche la plus profonde (couche K), la place devenue vacante peut être occupée par l'un des électrons des couches moins profondes (L, M, N). Dans le premier cas est émise la raie K_α, dans le second la raie K_β, dans le troisième K_γ.

A cette image de la formation du spectre K correspond la forme de la loi de Moseley exposée déjà au § 36 du t. I. C'est bien pour la raie K_α qu'on avait écrit

$$\nu_{K_\alpha} = R(Z-1)^2\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{2^2}\right),$$

autrement dit que le nombre d'ondes de la raie K_α est le résultat de combinaison de deux termes dont l'un correspond au nombre quantique principal $n=1$ (terme K) et l'autre à $n=2$ (terme L). Ces termes, comme il s'ensuit de la formule, sont très voisins des termes hydrogénoïdes; la seule différence est qu'au lieu du numéro atomique Z dans l'expression du terme entre $Z-1$. Ce fait dans le cas le plus simple de la série K peut s'expliquer par le « blindage » de la charge totale du noyau Z par le seul électron restant dans la couche K après ionisation.

La formation des séries suivantes L, M, ... peut s'expliquer de façon analogue. Les spectres d'absorption associés à ces séries ont cependant une particularité qu'on ne rencontre pas dans le cas de la série K : la limite du spectre d'absorption continu de ces séries a une structure qui dans le cas de la série L est triple, dans le cas de la série M, quintuple, dans le cas de la série N, septuple. Cette particularité importante a une explication fort simple qu'on donnera toutefois au § 97. On se limitera ici à un examen *grossier* du mécanisme de l'apparition des spectres de rayons X sans tenir compte ni de la structure des bords de bandes, ni des détails plus fins des spectres de rayons X. En gros la formation de la série L s'explique par l'occupation par les électrons des couches M, N, ... des places devenues vacantes dans la couche L par suite d'une ionisation préalable; l'apparition de la série M, par le passage des électrons des couches N, O, ... sur les places libres dans la couche M, etc.

§ 97. Schéma des niveaux d'énergie des spectres de rayons X

De l'exposé produit au paragraphe précédent il se dégage le schéma suivant des niveaux d'énergie dont la combinaison donne les raies spectrales X. La libération de l'électron de la couche K fait passer l'atome de l'état normal à l'état excité marqué sur la figure 62 par la lettre K. La distance entre le niveau normal et ce niveau K est évidemment l'énergie correspondant au terme K ou l'énergie d'ionisation de la couche K exprimée dans l'échelle des nombres d'ondes. Dans les transitions du niveau K aux niveaux L, M, N apparaissent les raies d'émission K_α, K_β, K_γ. A la transition la plus probable $K \rightarrow L$ est également associée la raie la plus intense de la série K, la raie K_α.

L'excitation de l'état normal jusqu'au niveau L correspondant à l'ionisation de la couche L met en œuvre la série L dont les raies apparaissent dans les transitions $L \rightarrow M$, $L \rightarrow N$.

La position des niveaux K, L, M, ... au-dessus du niveau normal détermine évidemment la position des limites d'absorption K, L, M, ... (on ne tient pas compte ici de la structure des limites).

Comparons maintenant le schéma des niveaux d'énergie de rayons X avec le schéma des niveaux optiques dont un exemple peut être pris parmi les nombreux schémas donnés ci-dessus. Il est facile de voir que ces deux schémas présentent des différences essentielles : dans le premier cas (niveaux optiques) le niveau associé au nombre quantique principal le plus faible

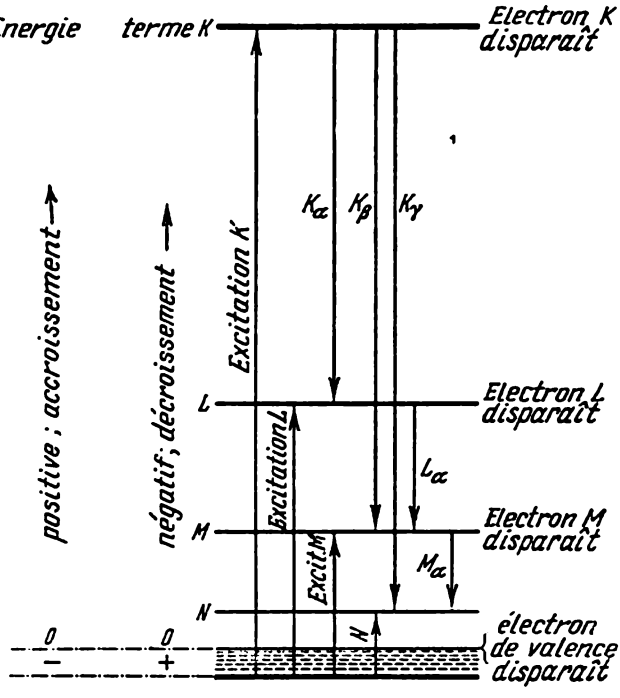


Fig. 62. Schéma simplifié des niveaux d'énergie X comparé au schéma des niveaux optiques

$n=1$ est le niveau le *plus bas*, tandis que dans le second cas (niveaux de rayons X) le niveau $K(n=1)$ se dispose *au-dessus de* tous les autres niveaux : le schéma des niveaux de rayons X est l'exacte inversion du schéma optique. La raison en est dans la différence de mécanisme de formation des spectres optiques et de rayons X. Les spectres optiques apparaissent à la suite de l'excitation d'électron périphérique le plus faiblement lié de l'état de l'énergie de liaison la plus grande et au nombre quantique principal le plus petit dans l'état au nombre quantique plus élevé et d'énergie de liaison plus faible. L'énergie d'excitation sera évidemment d'autant plus grande qu'est plus faible l'énergie de liaison dans l'état excité et qu'est *plus grand le nombre quantique principal* correspondant à l'état excité. Dans le cas des spectres de rayons X l'excitation conduit à la libération de l'électron lié dans l'état normal de l'atome dans l'une des couches. L'énergie d'excitation sera donc d'autant plus grande que plus la liaison de l'électron est forte; autrement dit, les plus grandes énergies correspondront à la libération de l'électron lié dans la couche la plus profonde et voisine du noyau, c'est-à-dire *dans la couche au nombre quantique principal le plus petit.*

L'opposition des niveaux optiques et de rayons X peut être représentée également de façon parlante en ayant recours à un autre procédé. Pour

cela admettons que l'énergie d'ionisation de l'électron périphérique (de valence) aux liaisons les plus faibles est nulle (niveau 00 de la fig. 62). Dans ce cas les énergies d'ionisation des électrons intérieurs seront positives et croîtront à mesure que diminuera le nombre quantique principal de la couche dans laquelle l'électron est lié.

L'électron K ($n=1$) possédera dans ce cas l'énergie positive la plus grande; l'électron L ($n=2$), une énergie moins grande, etc. Les raies d'émission de rayons X se forment au cours des transitions entre ces niveaux d'énergie positifs. Au contraire, les niveaux d'énergie optiques se disposent *plus bas* que le niveau choisi comme niveau zéro; leur énergie *croît* avec l'augmentation du nombre quantique principal de l'électron périphérique.

Ainsi donc, le système de niveaux optiques est à proprement parler la réflexion dans un miroir du système de niveaux de rayons X.

On considère en spectroscopie comme normale la disposition des niveaux d'énergie optiques. C'est pourquoi le système de niveaux de rayons X est appelé *inverse* ou *renversé*. Il faut noter que dans certaines conditions spéciales les niveaux renversés apparaissent également dans la partie optique du spectre. Toutefois l'examen de ces détails est du domaine des cours spéciaux de spectroscopie *).

Jusque-là on n'a pas parlé de la structure des bandes d'absorption. Une question se pose : pourquoi la limite K est simple, la limite L triple, la limite M quintuple, la limite N septuple? L'explication ne présente pas de difficultés. La limite K correspond à la désertion de l'électron de la couche à $n=1$; les deux électrons de cette couche sont des électrons s, c'est-à-dire que pour eux $l=0$ et donc j n'a qu'une seule valeur $j=1/2$. Au contraire, les huit électrons de la couche L ont pour nombre quantique principal $n=2$ et l est soit 0, soit 1; dans le premier cas $j=1/2$, dans le second $j=1/2$ ou 3/2.

Bref, on a ici trois sous-niveaux en accord exact avec la multiplicité des limites. Après quoi le tableau XIII où sont données les multiplicités de tous les bords de bandes d'absorption se comprend sans d'autres explications.

Tableau XIII

n	1	2		3			4				
l	0	0	1 1	0	1 1	2 2	0	1 1	2 2	3 3	
j	1/2	1/2	1/2 3/2	1/2	1/2 3/2	3/2 5/2	1/2	1/2 3/2	3/2 5/2	5/2 7/2	
	K	L_3	L_2 L_1	M_5	M_4 M_3	M_2 M_1	N_7	N_6 N_5	N_4 N_3	N_2 N_1	

En accord avec cette classification des niveaux d'énergie X on peut bâtir un schéma des transitions expliquant la formation du spectre X. Sur la figure 63 on a donné un tel schéma pour le tungstène ($Z=74$). En

*) Voir S. Frisch, *Spectres optiques des atomes*, Fismatguiz, 1963; G. Herzberg, *Atomic Spectra and Atomic Structure*, New York, 1944.

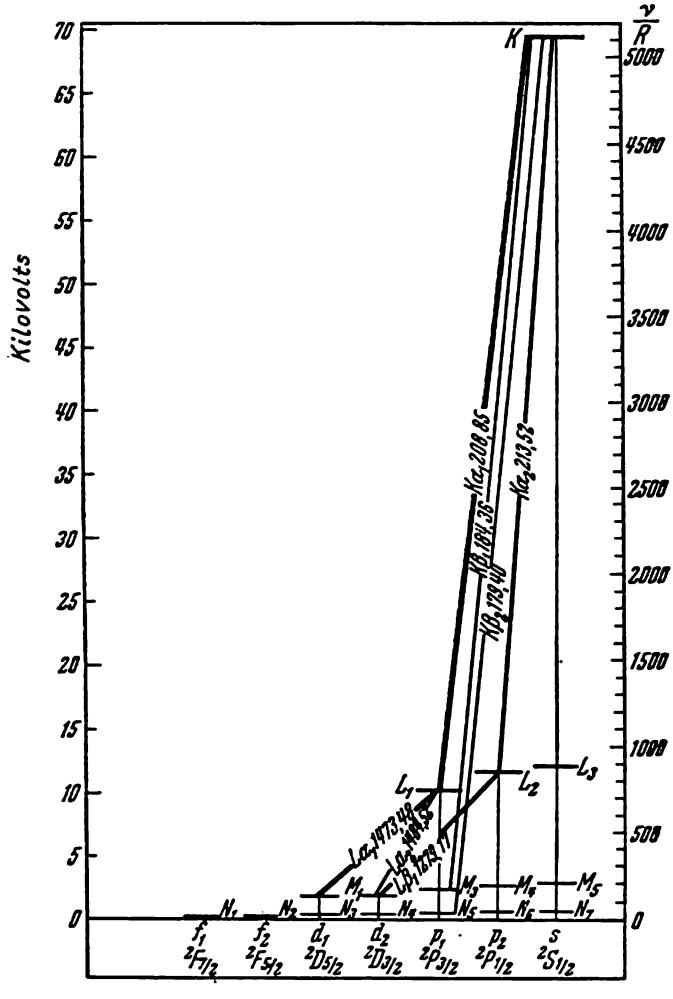


Fig. 63. Schéma complet de la formation du spectre X du tungstène ($Z=74$)

examinant ce schéma il n'est pas difficile de se convaincre qu'il est tout à fait analogue au schéma des métaux alcalins, mais seulement une fois complètement renversé (voir, par exemple, fig. 33). Si on retourne le dessin, l'analogie saute aux yeux : les niveaux K, L_3, M_5, N_7 disposés l'un au-dessus de l'autre correspondent aux termes $^2S_{1/2}$; les niveaux L_2, M_4, N_6, aux termes $^2P_{1/2}$; les niveaux L_1, M_3, N_5, aux termes $^2P_{3/2}$; les niveaux M_2, N_4, aux termes $^2D_{3/2}$, etc. Les règles de sélection sont également les mêmes que dans le cas des métaux alcalins : les spectres X de tous les éléments sont complètement analogues aux spectres des métaux alcalins. Si mainte-

nant on compare la classification donnée des niveaux avec le tableau XII, on verra que les états de l'atome dont les combinaisons conduisent à la formation de spectres X coïncident avec les états de l'électron libéré. Cela ne peut se produire que dans le cas où l'impulsion totale de la couche qu'a déserté un électron était avant sa libération égale à zéro : les électrons désertent les couches complètes. Mais cela correspond justement à la théorie de la classification périodique exposée aux §§ 90 et 91.

En application de l'analogie complète entre les termes de rayons X et les termes de métaux alcalins les spectres X sont des *doublets*. L'exemple le plus simple de ce dédoublement est fourni par la raie K_{α_1,α_2} composée de deux raies très proches. La formation de ce doublet peut être facilement suivie sur la figure 63 où on le voit apparaître dans les transitions $^2P_{3/2}-{}^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}-{}^2S_{1/2}$, c'est-à-dire qu'il est l'analogue du doublet D du spectre de sodium. En spectroscopie de rayons X on distingue, toutefois, deux types de doublets : les doublets dit irréguliers, ou les doublets de blindage (apparaissant dans les transitions $\Delta l=1$, $\Delta j=0$), et les doublets réguliers, ou les doublets relativistes. On ne s'arrêtera pas, toutefois, sur ces différences et les problèmes théoriques correspondants.

§ 98. Détermination directe des niveaux d'énergie de rayons X

La détermination des niveaux d'énergie de rayons X, quoique moins précise que la détermination spectroscopique, peut être réalisée par l'étude des photoélectrons libérés par les rayons X. Dans l'équation d'Einstein

$$\hbar\omega=eV+P_1+P_2$$

P_2 est le travail d'extraction de l'électron de la surface du métal, qui joue un grand rôle dans l'effet photoélectrique, P_1 le travail de libération de l'électron de la liaison avec l'atome. Comme l'énergie du photon des rayons X $\hbar\omega$ se mesure par des dizaines ou des centaines de milliers d'électrons-volts et le travail d'extraction P_2 est de l'ordre de quelques électrons-volts, ce dernier est extrêmement petit devant $\hbar\omega$. Au contraire, l'énergie de liaison des électrons *intérieurs* P_1 est du même ordre de grandeur que $\hbar\omega$, surtout pour des éléments lourds. Il s'avère, ensuite, que dans l'effet photoélectrique (photoionisation) on observe une certaine résonance : la probabilité de libération est la plus grande pour des électrons dont l'énergie de liaison est voisine de l'énergie du photon incident. De sorte que les photoélectrons observés au cours de l'action des rayons X désertent des couches intérieures de l'atome. Connaissant l'énergie du photon incident $\hbar\omega$ et ayant déterminé de l'expérience avec toute la précision possible l'énergie cinétique des photoélectrons eV on peut ainsi au moyen de l'équation d'Einstein trouver l'énergie de liaison des électrons intérieurs

$$P_1=\hbar\omega-eV,$$

c'est-à-dire les niveaux X de l'atome. Etant donné que $\hbar\omega$ et P_1 sont également de beaucoup supérieurs à l'énergie de liaison de l'atome dans la mo-

lécule et, à plus forte raison, aux forces de cohésion de Van der Waals, l'effet photoélectrique dans le cas des rayons X est aussi indépendant en première approximation de ce que les objets soumis à l'action des rayons X sont des atomes libres ou des composés chimiques à l'état gazeux ou bien des corps solides : comme l'influence des liaisons chimiques sur les niveaux d'énergie intérieurs est faible, l'effet photoélectrique sous l'action des rayons X a lieu comme s'il s'agissait des atomes libres.

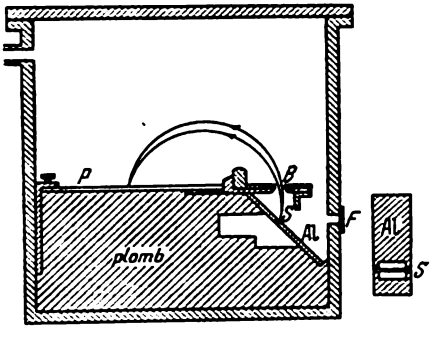


Fig. 64. Spectrographe magnétique destiné à l'étude du spectre énergétique des photoélectrons X

La détermination exacte des vitesses de photoélectrons de rayons X a été réalisée pour la première fois au moyen d'un spectrographe magnétique. Le schéma de principe de ce spectrographe est donné à la figure 64. La source d'électrons S soumise à l'action des rayons X était placée en forme d'une tache étroite dans un cadre léger en aluminium (une vue de haut du cadre est donnée sur la figure 64 séparément). Les photoélectrons après avoir traversé la fente B étaient focalisés sur une plaque photographique P au moyen d'un champ magnétique uniforme transversal (voir t. I, § 9).

Pour des électrons possédant une même vitesse v le rayon de courbure de la trajectoire est défini de la relation connue

$$\mathcal{H}\varrho=\frac{mc}{e}v \tag{98.1}$$

(e en unités électrostatiques). Comme dans le cas de rayons X les vitesses des électrons sont suffisamment grandes, il faut prendre pour la masse l'expression relativiste

$$m=\frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}, \qquad \beta=\frac{v}{c},$$

et par suite (98.1) prend la forme

$$\mathcal{H}\varrho=\frac{m_0c^2}{e}\cdot\frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{98.2}$$

L'énergie cinétique cherchée des électrons est

$$E_{\text{cin}}=m_0c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}-1\right). \tag{98.3}$$

Par suite de la focalisation dans un champ magnétique uniforme transversal les électrons possédant une même vitesse v produiront sur la plaque

photographique une raie; à des vitesses différentes correspondent des raies distinctes. En mesurant leur position il est facile de dégager pour chaque raie de la géométrie de l'instrument la quantité ϱ et connaissant l'intensité du champ $\mathcal{H}$ on peut évaluer d'après (98.2) β et, ensuite, E_{cin}.

Sur la figure 65 est donnée la photographie du spectre énergétique des photoélectrons produits dans l'argent sous l'action du rayonnement X K_{α_1} du tungstène. Dans l'interprétation de ce spectre il faut avoir en vue, comme l'a montré l'expérience, que dans ce spectre énergétique on observe

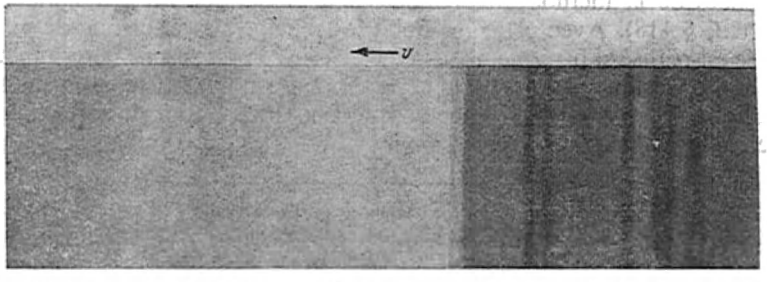


Fig. 65. Spectre des photoélectrons de l'argent produits par radiation du tungstène

toujours des raies d'une double origine : 1) les raies produites par les rayons incidents dans la substance radiante (dans le cas donné Ag); 2) les raies dues au rayonnement caractéristique de l'émetteur lui-même engendré sous l'action du rayonnement incident. L'interprétation des raies de la figure 65 est donnée au tableau XIV. Les désignations dans la colonne « Origine » ont la signification suivante : Ag K_{α_1,α_2}—Ag L désigne la raie correspondant aux photoélectrons libérés par le rayonnement caractéristique de l'argent Ag K_{α_1,α_2} de la couche L de l'argent lui-même. Le pouvoir résolvant de l'instrument était insuffisant pour le dédoublement des raies dues aux niveaux L_{I}, L_{II}, L_{III} et à plus forte raison aux niveaux M_{I}, ..., M_{V}.

Tableau XIV

Raie	Origine	ν/R
1	Ag $K_{\alpha_1\alpha_2}$—Ag L	1620— 250=1370
2	Ag $K_{\alpha_1\alpha_2}$—Ag M	1620— 50=1570
2	Ag K_{β_1}—Ag L	1820— 250=1570
3	Ag K_{β_1}—Ag M	1820— 50=1770
4	W K_{α_2}—Ag K	4270—1880=2390
5	W K_{α_1}—Ag K	4370—1880=2490
6	W K_{β_1}—Ag K	4950—1880=3070
7	W K_{β_2}—Ag K	5090—1880=3210
8	W K_{α_2}—Ag L	4270— 250=4020

La coïncidence de ν/R pour les raies 2 n'est pas due au hasard; elle découle des relations de combinaison suivantes (voir fig. 63) :

$$K_\alpha = K - L, \qquad K_{\beta_1} = K - M,$$

$$\left.\begin{aligned} K_{\beta_1} - L &= K - L - M, \\ K_\alpha - M &= K - L - M, \end{aligned}\right\} \qquad K_{\beta_1} - L = K_\alpha - M.$$

P. Loukirski détermina directement les niveaux d'énergie X pour des éléments légers (6 C, 13 Al) en utilisant les propriétés particulièrement commodes de la méthode du condensateur sphérique qu'il mit au point (voir t. I, § 118). Avec cette méthode le freinage des électrons de vitesse donnée est réalisé si brusquement que l'énergie se prête à une détermination avec une précision suffisante par la méthode du potentiel ralentisseur sans recourir au spectrographe. Par cette voie Loukirski obtint pour les niveaux d'énergie les valeurs suivantes :

Elément	Niveau	Energie en eV
6 C	K	259
13 Al	L	80

Actuellement les spectres des photoélectrons émis sous l'action des rayons X sont utilisés avec succès dans des buts d'analyse spectrale *).

*) Voir Siegbahn K., Nordling C. a.o. ESCA., *Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Uppsala, 1967.

CHAPITRE IX

ATOMES EXCITÉS

§ 99. Excitation optique et fluorescence de résonance

En différents endroits de cet ouvrage on s'est déjà heurté à l'excitation contrôlée des raies spectrales. On a vu, par exemple, au § 93, t. I que le bombardement des atomes de mercure par des électrons de 4,9 eV produit un spectre composé de la seule raie 2537 Å (plus précisément 2536,52 Å) qui, comme on le sait déjà, est associée à la transition de l'atome de l'état excité $^3P_1$ dans l'état normal $^1S_0$. La formation du spectre par excitation des atomes avec des électrons d'énergie rigoureusement déterminée est l'un des plus commodes moyens de l'étude des états excités ainsi que d'applications courantes, car dans les tubes à décharge gazeuse habituellement utilisés dans la technique de l'éclairage la lumière est justement excitée par des chocs d'électrons.

Un autre mode beaucoup plus fin d'étude des états excités consiste dans l'excitation par la lumière, l'excitation dite optique. On a déjà vu que dans les cas où la longueur d'onde de la lumière incidente est telle que l'énergie du photon est égale à la différence entre l'énergie du niveau normal et celle du niveau excité le plus voisin, la lumière de cette longueur d'onde est intensément absorbée par les atomes qui, en revenant à l'état normal, émettent la même longueur d'onde (rayonnement de résonance ou fluorescence de résonance). Ainsi, par exemple, en éclairant les vapeurs de sodium par la raie jaune de sodium on aboutit à l'émission de la même raie jaune. Cependant une telle description du phénomène est assez grossière. Il est bien connu que la raie jaune de sodium est un doublet et une question se pose de savoir si les deux raies du doublet sont émises par l'excitation de l'une d'elles. Les expériences de Wood y répondirent d'une façon décisive. Il s'est avéré que quand l'excitation est produite par la raie D_2, seule la raie D_2 est émise et (dans des vapeurs pures de sodium à une basse pression) aucune trace de la raie D_1 ne s'observe nonobstant le fait que le niveau $3^2P_{1/2}$ émettant cette raie se trouve plus bas que le niveau $3^2P_{3/2}$ générant la raie D_2 (fig. 66). La raison en est dans l'interdiction de la transition du niveau $^2P_{3/2}$ au

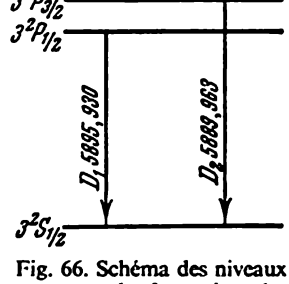


Fig. 66. Schéma des niveaux montrant la formation des raies de résonance du sodium

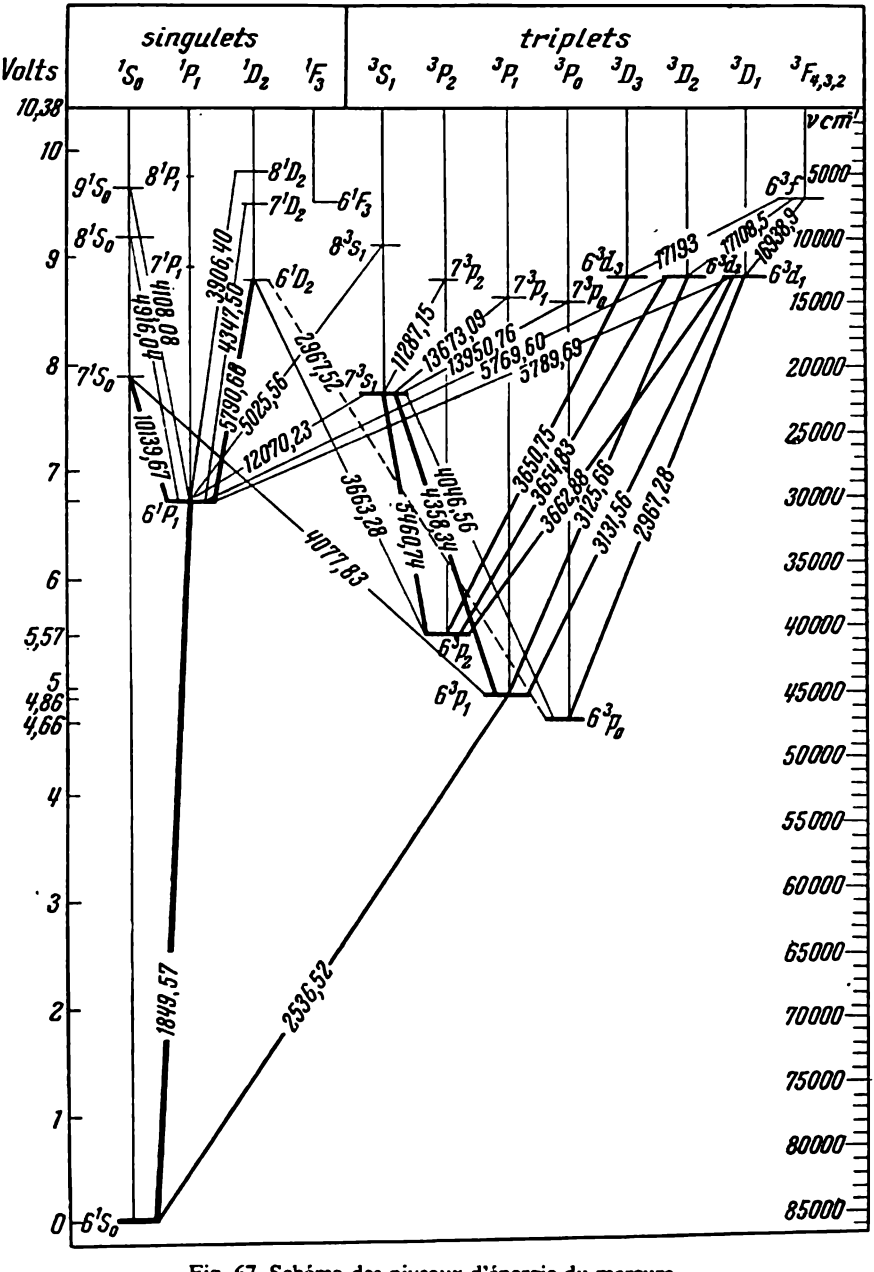


Fig. 67. Schéma des niveaux d'énergie du mercure

niveau $^2P_{1/2}$ par la règle de sélection $\Delta l = \pm 1$. De sorte que la transition possible dans ce cas est $3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$. Il en découle que dans le cas du sodium on a en fait affaire non pas à une seule raie de résonance, mais à deux, D_1 et D_2 : la première apparaît avec l'excitation jusqu'au niveau $3^2P_{1/2}$, la seconde, avec l'excitation jusqu'au niveau $3^2P_{3/2}$.

L'existence de deux raies de résonance est encore plus nette pour le mercure (fig. 67). Le niveau fondamental est ici 6^1S_0 (le nombre quantique principal 6 est associé au dernier électron, c'est-à-dire à l'électron radiant). En communiquant à l'atome de mercure une énergie de 4,9 eV l'atome passe à l'état 6^3P_1 et, en revenant sur le niveau fondamental, émet la raie de résonance 2536,52 Å. Le même résultat peut être obtenu en éclairant les vapeurs de mercure par la raie 2536,52 Å. La transition $6^3P_1 - 6^1S_0$ en l'absence d'excitations est proscrite par la règle d'interdiction des intercombinaisons; mais au cas d'atomes complexes, comme il a été déjà indiqué, cette règle est violée par suite d'excitations mutuelles des moments orbitaux et de spin. Le rayonnement de résonance peut être également obtenu dans le cas du mercure avec un éclairement par la raie 1849,57 Å. L'absorption de cette raie est due à la transition $6^1S_0 - 6^1P_1$ (voir fig. 67) et comme de l'état 6^1P_1 l'atome ne peut revenir que dans l'état initial 6^1S_0, la raie 1849,57 Å est également une raie de résonance. Toutefois, l'observation de cette raie est fortement gênée par le fait qu'elle se dispose dans le domaine de sa forte absorption par l'oxygène, c'est pourquoi pour obtenir la raie 1849,57 Å il est nécessaire d'évacuer par pompage l'air des instruments et d'utiliser des spectrographes à vide spéciaux. Deux raies de résonance s'observent également pour le cadmium (3261 Å et 2889 Å), pour le zinc (3076 Å et 2139 Å) et, en général, dans tous les cas quand cela est exigé par le schéma des niveaux d'énergie.

A. Térénine a effectué de nombreuses observations de l'excitation optique et en a fourni une interprétation claire. En qualité d'exemple intéressant voyons l'excitation des vapeurs de l'élément qui suit le mercure, le thallium ($Z=81$). L'électron radiant du thallium se trouve normalement dans l'état $6p$. Le terme fondamental est un doublet $6^2P_{1/2}$, $6^2P_{3/2}$, l'écart entre les sous-niveaux du doublet étant relativement très grand (0,96 eV). De sorte qu'en éclairant les vapeurs de thallium par la raie ultraviolette 3776 Å on obtient en retour non seulement l'émission de cette raie, mais également de la raie 5350 Å visible (verte). L'explication est donnée à la figure 68 : l'absorption de la raie 3776 Å excite l'atome du niveau fondamental $6^2P_{1/2}$ sur le niveau excité $7^2S_{1/2}$; au retour sur les niveaux $6^2P_{1/2}$ et $6^2P_{3/2}$ les deux raies indiquées sont émises. De façon identi-

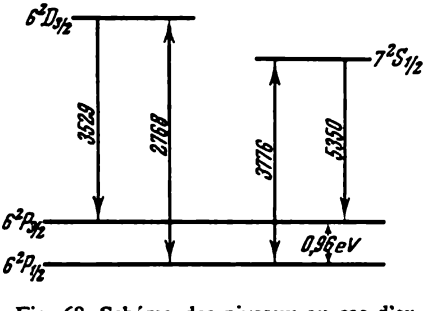


Fig. 68. Schéma des niveaux au cas d'excitation optique des vapeurs de thallium

que l'absorption de la raie 2768 Å s'accompagne de l'émission de la raie 3529 Å. L'explication en est donnée dans la partie gauche de la figure 68 qui après ce qu'on vient de dire devient aussitôt compréhensible.

Des résultats analogues ont été obtenus par Térénine au cours de l'étude de l'excitation optique des vapeurs de plomb, de bismuthe et de l'antimoine.

§ 100. Excitation par cascades

Des résultats très intéressants et parlants ont été obtenus au cours de l'étude de l'excitation optique des vapeurs de mercure analysées de façon particulièrement détaillée.

L'état normal de l'atome de mercure est 6^1S_0 (fig. 67); le système de niveaux de même que celui de l'hélium se décompose en singulets et en triplets (§ 89). Les niveaux excités les plus proches vers lesquels sont possibles les transitions de l'état normal : dans le système des singulets ce sont les niveaux 6^1P_1 et dans le système des triplets, les niveaux 6^3P_1; la transition sur le niveau 6^3P_0 se trouvant un peu plus bas est interdite par la règle de sélection qui sera examinée au § 108. Il s'ensuit que l'énergie minimale que peut recevoir l'atome de mercure correspond à la transition $6^1S_0-6^3P_1$; c'est précisément cette transition qu'on obtient dans l'expérience de Franck et de Hertz, car l'énergie nécessaire pour sa réalisation est égale justement à 4,9 eV. La suivante transition possible est $6^1S_0-6^1P_1$; il lui correspond une énergie de 6,7 eV. Si l'atome est excité jusqu'à l'un de ces deux niveaux, 6^3P_1 ou 6^1P_1, la seule possibilité de retour est de revenir à l'état normal 6^1S_0. Cette transition s'accompagne dans le premier cas de l'émission de la raie 2536,52 Å et dans le second, de la raie 1849,57 Å, deux raies de résonance mentionnées au paragraphe précédent.

L'excitation jusqu'aux niveaux plus élevés exige des énergies supérieures, de sorte que les raies apparaissant dans les transitions directes de ces niveaux dans l'état normal doivent notoirement se trouver dans l'ultraviolet du spectre. Or il est bien connu qu'au cours des excitations électriques réalisées, par exemple, dans des tubes à vapeur de mercure utilisés en laboratoire et dans l'industrie on voit également apparaître une lumière visible. Cette lumière est due aux transitions entre des *états excités:* par exemple, l'atome excité jusqu'au niveau 7^3S_1 peut d'abord passer dans l'état 6^3P_1 en émettant une raie bleue intense 4358,34 Å et, de l'état 6^3P_1, dans l'état normal 6^1S_0 avec émission de la raie de résonance 2536,52 Å.

Dans l'excitation optique des atomes de mercure on observe des phénomènes analogues. Comme la durée de vie moyenne des atomes dans l'état excité est très petite ($10^{-7}-10^{-8}$ s), la concentration des atomes excités est également faible et habituellement il y a très peu de chances que l'atome ayant absorbé le quantum de lumière et ayant par suite sauté sur un certain niveau excité ait le temps d'absorber un second quantum et de passer à un niveau plus élevé. Cependant, au moyen d'installations spéciales Wood est arrivé à réaliser une telle « excitation par cascades » et de contrôler ainsi tout le schéma de niveaux d'énergie du mercure.

Sur la figure 69 on a donné le schéma de principe des expériences de Wood. Un récipient en quartz R contenant des vapeurs de mercure à basse pression était éclairé par un ou deux tubes de mercure I et II très rapprochés, le tube I étant refroidi par le courant d'eau. Le rôle de ce refroidissement est le suivant : l'amorçage d'arc dans des vapeurs de mercure produit un fort échauffement du tube et la densité des vapeurs y devient très grande. Par suite la partie centrale de la raie de résonance est fortement absorbée au sein même du tube (effet dit « autorenversement »). Avec un tel tube chauffé il est impossible d'obtenir dans le récipient R une fluorescence de résonance, c'est-à-dire une excitation jusqu'au niveau 6^3P_1. Au contraire, dans un tube refroidi la densité des vapeurs est suffisamment basse et le phénomène d'autorenversement ne se produit pas. Un prisme en quartz fixé à la partie supérieure du récipient R dirige la lumière de fluorescence sur la fente du spectrographe S analysant la composition spectrale.

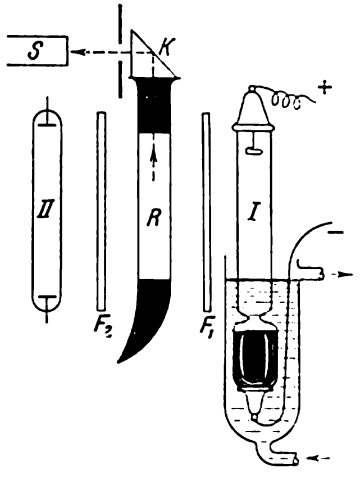


Fig. 69. Schéma des expériences de Wood avec l'excitation par cascades du mercure

Avec cette installation Wood réalisa un grand nombre d'expériences dont on ne décrira que quelques-unes. En éclairant le récipient de résonance R par une lumière non filtrée du tube à mercure refroidi on observe dans le spectre de fluorescence toutes les raies du spectre de mercure, y compris les raies visibles. Mais si on dispose entre R et la source de lumière I un verre F_1 absorbant la raie de résonance 2536,52 Å, la fluorescence disparaît complètement. Cela montre que pour obtenir une fluorescence il faut auparavant produire une excitation jusqu'au niveau de résonance 6^3P_1. Si maintenant au lieu du verre on place en F_1 un filtre de vapeurs de brome dans le récipient en quartz, absorbant toute la partie visible et ne laissant passer que les raies ultraviolettes 2536,52 Å; 2967,28 Å; 3125,66 Å et 3131,56 Å, il apparaît une fluorescence dans le spectre de laquelle outre les raies d'excitation on décèle encore deux raies 3654,83 Å et 3662,88 Å.

Ce résultat devient immédiatement clair si on s'adresse à la figure 67 : à l'absorption de la raie de résonance les atomes de mercure s'excitent jusqu'au niveau 6^3P_1; par suite du voisinage du tube de mercure la concentration des atomes excités s'avère si importante que devient apparent le phénomène peu probable de seconde excitation d'atomes se trouvant dans l'état 6^3P_1 par absorption des raies 3125,66 Å ($6^3P_1-6^3D_2$) et 3131,56 Å ($6^3P_1-6^3D_1$) jusqu'aux niveaux plus élevés 6^3D_1 et 6^3D_2. Au retour de ces niveaux sur le niveau 6^3P_2 sont émises les raies 3654,83 Å et 3662,88 Å.

La variante suivante des expériences décrites plus haut consiste à éclaire

le tube R avec le second tube à mercure non refroidi (en conservant la source I et le filtre de vapeurs de brome) sans filtre de lumière; on obtient alors, outre les raies ultraviolettes indiquées, trois raies visibles : la violette (4046,56 Å), la bleue (4358,34 Å) et la verte (5460,74 Å); le filtre de lumière en verre de cobalt placé en F_2 et ne laissant passer que la seule raie bleue 4358,34 Å ne modifie pas le spectre de fluorescence, c'est-à-dire qu'à côté de la raie bleue dans le spectre de fluorescence on observe également la raie verte. L'explication de cette expérience est la suivante : la source I provoque une concentration suffisante des atomes dans l'état 6^3P_1. Ces atomes en absorbant la raie bleue 4358,34 Å de la lumière de la source II passent à l'état 7^3S_1 et au retour sur les niveaux $6^3P_{2,1,0}$ émettent en plus de la raie bleue également la violette et la verte. Comme pour l'émission de ces trois raies il suffit d'élever l'atome du niveau 6^3P_1 jusqu'au niveau 7^3S_1, ce qui est obtenu avec l'absorption de la raie bleue montrant ainsi que l'introduction du filtre ne laissant passer que cette raie ne peut modifier le spectre de fluorescence.

§ 101. Excitation thermique

Il est bien connu que l'émission du spectre de raies peut être provoquée non seulement par des chocs d'électrons ou l'action de la lumière, mais également par l'élévation de la température. Un grain de sel gemme introduit dans la flamme d'un chalumeau à gaz et même à l'acool fait colorer la flamme en jaune où le spectroscope détecte la présence des raies D du sodium. Il est évident que l'énergie d'excitation du niveau normal au niveau excité (égale pour le sodium à 2 eV$=3{,}2\cdot10^{-12}$ ergs par atome) provient dans ce cas au dépens de l'énergie de l'agitation thermique. A la températeure ambiante l'énergie cinétique moyenne des atomes est d'environ $5\cdot10^{-14}$ ergs, c'est-à-dire approximativement de 100 fois inférieure à l'énergie d'excitation des atomes. Or les vitesses des molécules gazeuses se distribuent suivant la loi de Maxwell et, par suite, à toute température une certaine partie des molécules possèdent de grandes vitesses. A la température ambiante cette fraction est infiniment petite, mais elle croît rapidement (de façon presque exponentielle) avec l'élévation de la température, comme c'est montré au tableau XV (les nombres de la dernière colonne indiquent le rapport du nombre de chocs N' d'énergie supérieure à 3 eV au nombre total de collisions).

Tableau XV

Température en °C	Energie cinétique moyenne du mouvement de translation en eV	N'/N
15	0,03	$5\cdot10^{-61}$
1000	0,14	$1{,}3\cdot10^{-13}$
2000	0,24	$7{,}4\cdot10^{-6}$
3000	0,35	$1{,}5\cdot10^{-4}$
4000	0,45	$2\cdot10^{-3}$

Ainsi si on élève la température du gaz, il doit d'abord apparaître dans le spectre une raie de résonance et à mesure que la température croît, le nombre de raies devient de plus en plus grand en accord avec l'apparition d'atomes excités jusqu'aux niveaux d'énergie de plus en plus élevés. Au contraire, si on choisit un secteur déterminé de la flamme de même température (suffisamment élevée) et si on y introduit des atomes différents, ils donneront un nombre d'autant plus grand de raies que leur potentiel d'excitation est plus bas. Dans l'expérience réalisée au laboratoire de Franck on avait choisi un secteur de la flamme du brûleur de Bunsen dont la température était de 1530 °C. Il s'était avéré alors que l'introduction en cet endroit du lithium donnait une raie, du sodium deux raies, du potassium trois raies, du rubidium quatre raies et du cæsium, six raies. L'examen des figures 31 à 33 munies d'une échelle de niveaux d'énergie permet d'expliquer d'une façon exhaustive le comportement des différents atomes.

L'étude de l'émission thermique dans des conditions rigoureusement déterminées est conduite dans le four dit de King constitué d'un tuyau en charbon ou en graphite chauffé à incandescence par le courant électrique. Pour garantir les meilleures conditions de pureté le four était placé dans le vide et les observations étaient conduites par deux fenêtres en quartz.

On pouvait dans ces conditions suivre le développement progressif du spectre des atomes facilement excitables (métaux alcalino-terreux) jusqu'à leur ionisation.

§ 102. Chocs de seconde espèce

Dans une excitation thermique l'un des atomes s'entrechoquant passe de l'état normal à l'état excité aux dépens de l'énergie cinétique relative des particules en collision. Les chocs de cette espèce peuvent également avoir lieu entre des atomes et des électrons.

Soit un mélange d'atomes neutres et d'électrons libres. Il peut arriver qu'un électron rapide percutant un atome non excité ait une énergie suffisante pour faire passer l'atome de l'état normal à l'état excité. Dans ce cas la collision sera inélastique, l'électron perdra son énergie et l'atome passera de l'état normal à l'état excité. Cette espèce de collision est tout à fait analogue aux chocs inélastiques subis par les électrons dans l'expérience de Franck et de Hertz; elle s'appelle *choc de première espèce*. Or il s'ensuit de la thermodynamique qu'à côté des chocs de première espèce il doit également exister des chocs de nature opposée pour lesquels l'*atome excité* frappant un électron *lent* revient dans l'état normal *sans émission* en cédant l'excès d'énergie à l'électron. Ces collisions ont reçu le nom de *chocs de seconde espèce*. La thermodynamique exige que dans un système en équilibre composé d'atomes et d'électrons le nombre de chocs de première espèce soit égal en l'unité de temps au nombre de chocs de seconde espèce. Ce principe habituellement appelé *principe de réversibilité microscopique* ou *principe d'équilibre détaillé* offre des services inestimables à l'analyse des processus d'échange d'énergie dans les systèmes atomiques.

L'existence de chocs de seconde espèce entre des atomes excités et des

électrons a été montrée de façon convaincante dans l'expérience suivante montée par A. Leypounski et G. Latychev. Des électrons émis par une cathode chaude K (fig. 70) et accélérés par un champ électrique entre K et N_1 pénètrent dans l'espace entre les grilles N_1 et N_2. Entre la grille N_2 et l'anode A les électrons sont soumis à l'action du champ retardateur. Il est évident que pour l'extinction complète du courant sur l'anode A le champ retardateur ne doit pas dépasser le champ accélérateur, car les électrons n'acquièrent leur énergie qu'aux dépens du champ accélérateur. Or à l'intérieur du récipient pompé où se trouvent les parties décrites de l'instrument se conservent des traces de vapeurs de mercure. Si on éclaire ces vapeurs à travers la fenêtre de quartz Q par la lumière de la raie de résonance de mercure 2536,52 Å, alors au cours de l'absorption de cette raie une partie des atomes du mercure passera à l'état excité. Dans la collision de seconde espèce de ces atomes excités avec des électrons libres l'énergie cinétique de ces derniers doit augmenter aux dépens de l'énergie d'excitation des atomes qui reviendront dans l'état normal sans émission. L'expérience montra qu'au cours de l'éclairement entre N_2 et A le potentiel retardateur maximal s'accroît réellement de 4,7 eV par rapport au potentiel accélérateur entre K et N_1. Ces 4,7 eV constituent justement l'énergie d'excitation des atomes de Hg transmise aux électrons au cours du choc de seconde espèce. La raison pour laquelle les électrons acquièrent 4,7 et non pas 4,9 eV, comme on pouvait s'y attendre, est que les atomes excités de Hg, en s'entrechoquant avec les électrons, se trouvent dans l'état $^3P_0$ d'énergie d'excitation 4,7 eV et non pas dans l'état $^3P_1$ (énergie d'excitation 4,9 eV). L'état $^3P_0$, comme on le verra au § 108, se caractérise par une durée de vie de beaucoup supérieure à celle de l'état $^3P_1$. Par suite, la concentration des atomes excités de Hg dans l'état $^3P_0$ est particulièrement grande et la probabilité d'impact des électrons avec de tels atomes est en conséquence supérieure à la probabilité d'impact avec les atomes dans l'état $^3P_1$.

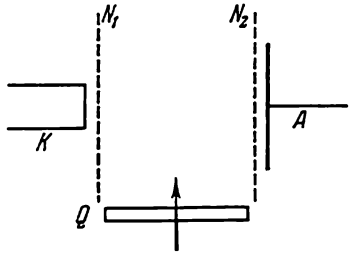


Fig. 70. Schéma de l'expérience de Leypounski et de Latychev

§ 103. Fluorescence sensibilisée

Franck a généralisé les considérations sur les chocs de seconde espèce entre les atomes et les électrons au cas de collisions des atomes excités et non excités. En effet, la possibilité d'obtenir des atomes excités par la voie thermique décèle l'existence de chocs de première espèce dans lesquels l'un des atomes acquiert l'énergie d'excitation aux dépens de l'énergie cinétique relative des particules s'entrechoquant. Mais alors d'après le principe de l'équilibre détaillé dans le gaz chauffé doivent se produire également des chocs de seconde espèce dans lesquels l'atome excité passe à l'état normal

sans émission en cédant l'excès d'énergie au partenaire de la collision. Une question se pose : comment se manifeste cet excès d'énergie? Il est possible évidemment que le partenaire de la collision reçoive l'excès correspondant d'énergie cinétique. Or l'expérience et la théorie montrent de concert que ce cas est peu probable. Beaucoup plus probable est le cas suivant. Supposons que le gaz soit composé d'un mélange d'atomes de deux sortes A et B mais que les atomes A aient une énergie d'excitation voisine de l'énergie d'excitation des atomes B la dépassant de peu (fig. 71 où $\hbar\omega > \hbar\omega'$). Si l'atome excité A entre en collision de seconde espèce avec l'atome non excité B, presque toute l'énergie de l'atome A peut être dépensée à l'excitation de l'atome B et rien qu'un petit excès $\hbar\omega - \hbar\omega'$ se transformera en l'énergie cinétique relative des deux atomes. De sorte que dans le choc l'atome B doit émettre une lumière tandis que l'excès de vitesse par rapport à la vitesse thermique normale à la température donnée se manifestera sous forme d'un élargissement des raies par effet Doppler.

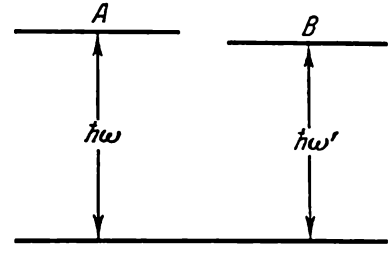


Fig. 71.

L'expérience qui pour la première fois a confirmé cette déduction fut montée (en 1922) par Carnot et Franck de la façon suivante. Un récipient en quartz Q (fig. 72) avec ses deux rallonges était placé à l'intérieur d'un four O_1. Les deux rallonges contenant l'une du mercure et l'autre du thallium étaient placées séparément dans les fours O_2 et O_3, ce qui permettait de contrôler la tension des vapeurs de Hg et Tl indépendamment l'une de l'autre. Le récipient Q était éclairé par un tube de mercure en quartz refroidi de sorte que la raie de résonance 2536,52 Å ne présentait pas de phénomène d'autorenversement. Il s'était avéré que pour une tension des vapeurs de thallium suffisante on observait une fluorescence intense dans laquelle se décélait une série de raies du thallium, y compris la raie verte visible 5350 Å. Si on enlève le four O_3 et on plonge la rallonge à mercure dans de l'air liquide jusqu'à la congélation des vapeurs de mercure, la fluorescence disparaît complètement. La fluorescence ne s'observe non plus dans le cas où sans refroidir le tube de mercure on chauffe la rallonge à mercure avec le four O_3. Ces expériences de contrôle montrèrent : 1) que le thallium

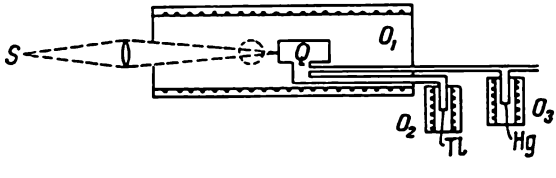


Fig. 72. Expérience de Carnot et de Franck

n'absorbe pas par lui-même les rayonnements du tube à mercure qui ne sont absorbés que par les vapeurs de mercure : au cas de congélation leur fluorescence disparaît; 2) que l'absorption par les atomes de mercure n'est importante que dans le cas de la raie de résonance 2536,52 Å : en cas de son autorenversement l'effet disparaît.

Sur la figure 73 on a donné le schéma éclaircissant le mécanisme d'apparition de la fluorescence du thallium. La raie de résonance 2536,52 Å (sur la fig. 73, 2537 Å) est absorbée par les atomes de mercure ayant acquis l'excès d'énergie de 4,9 eV. L'atome de thallium a le niveau $^2D_{3/2}$ à énergie d'excitation de 4,5 eV proche de 4,9 eV. Dans le choc de seconde espèce entre l'atome excité Hg (6^3P_1) et l'atome normal Tl ($6^2P_{1/2}$) le premier passe à l'état normal sans émission et le second reçoit l'excès d'énergie de 4,9 eV

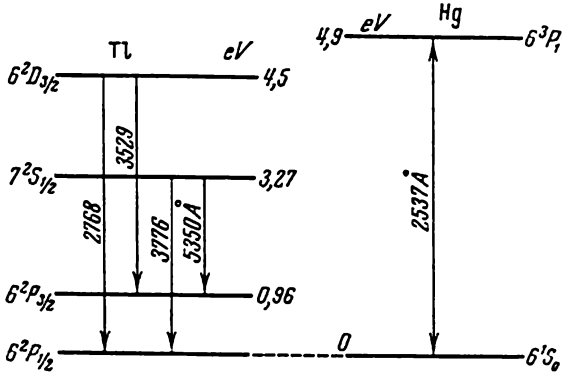


Fig. 73.

dont une partie égale à 4,5 eV est dépensée à l'excitation dans l'état $6^2D_{3/2}$ et le reste à l'augmentation de l'énergie cinétique de l'atome de thallium. Sur le schéma à gauche sont montrées les transitions de cet état à l'état inférieur engendrant les raies de fluorescence du thallium observées en réalité. Des expériences spéciales sur lesquelles on ne s'arrêtera pas montrèrent en outre que ces raies sont anormalement élargies par suite de l'effet Doppler. Le phénomène dans son ensemble a été appelé fluorescence sensibilisée.

§ 104. Résonance au cours du transfert d'énergie par des chocs de seconde espèce

Les chocs de seconde espèce tiennent une grande place dans tous les phénomènes d'échange d'énergie dans des collisions d'atomes et de molécules. Limitons-nous à quelques exemples typiques. Si on apporte en petite quantité un gaz étranger quelconque aux vapeurs de mercure ou de sodium pour provoquer ensuite l'excitation optique du gaz principal (Hg, Na), l'intensité de la fluorescence de résonance, en général, diminue. Ce phéno-

mène s'appelle extinction de la fluorescence. L'explication en est la suivante : dans le choc de seconde espèce entre des atomes ou des molécules du gaz étranger, l'atome excité de sodium ou de mercure transmet son énergie et revient dans l'état normal sans émission. Il s'avère que l'efficacité des différents gaz en matière d'extinction de la fluorescence est très variée. Sur la figure 74 on donne les résultats d'études de l'extinction de la fluorescence des vapeurs de mercure; en abscisses sont portées les pressions des gaz

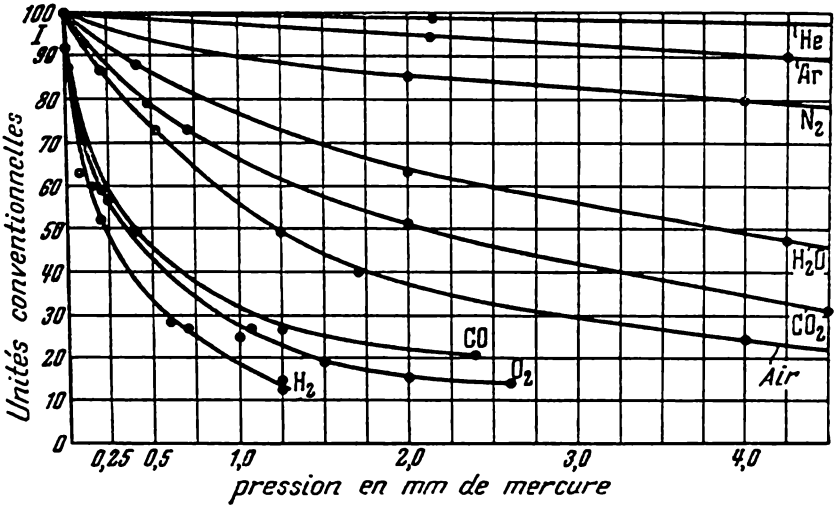


Fig. 74. Extinction de la fluorescence de résonance du mercure par des gaz étrangers

mélangés en mm Hg, en ordonnées, l'intensité de la fluorescence des vapeurs de Hg. On voit que les gaz nobles He, Ar ne produisent presque pas d'extinction; une faible extinction est produite par l'azote moléculaire, par contre d'une grande efficacité en matière d'extinction sont l'air, CO, O_2 et H_2.

L'étude théorique et expérimentale détaillée de ce phénomène ainsi que des phénomènes analogues a abouti au résultat important suivant : la probabilité de transformation de l'énergie d'excitation en l'énergie cinétique des particules s'entrechoquant est toujours faible; la probabilité de transfert de l'énergie par choc de seconde espèce s'avère la plus grande au cas où les atomes ou les molécules entrant en collision possèdent un niveau d'énergie voisin de l'énergie de l'atome excité. C'est justement pour cette raison que les gaz nobles sont si peu efficaces dans l'extinction de la fluorescence de résonance du mercure; l'énergie d'excitation de l'état 6^3P_1 du mercure est, comme on le sait, de 4,9 eV, tandis que le niveau excité inférieur d'énergie de l'hélium est de 20 eV. Pour la même raison les molécules sont toujours plus efficaces en matière d'extinction que les atomes :

la seule chance d'excitation des atomes consiste dans l'excitation des transitions électroniques, et il est rare que les niveaux électroniques de différents atomes soient voisins l'un de l'autre; au contraire, dans le cas des molécules, outre les niveaux électroniques, il y a encore des niveaux de vibration et de rotation, par suite, le nombre d'états énergétiques variés est de beaucoup plus grand. L'efficacité particulière de l'hydrogène moléculaire s'explique par le fait remarquable suivant : l'énergie de dissociation de la molécule H_2 est égale à 4,34 eV et est ainsi voisine de l'énergie d'excitation de l'atome Hg (6^3P_1) égale à 4,9 eV. Ainsi, dans la collision de seconde espèce de l'atome Hg (6^3P_1) avec la molécule H_2 cette dernière a une plus grande chance d'assimiler l'énergie qui excède son énergie de dissociation. Franck est arrivé à montrer *de visu* que si on éclaire un mélange de vapeurs de mercure et d'hydrogène par la raie de résonance Hg, on voit apparaître dans le mélange des atomes libres d'hydrogène, c'est-à-dire qu'il se produit une dissociation de la molécule H_2.

Si on arrive à trouver expérimentalement la pression du gaz étranger diminuant de deux fois l'intensité de la fluorescence, on pourra alors calculer le rayon de la section efficace de l'atome diffusant l'énergie dans le choc de seconde espèce. Ces calculs aboutirent au résultat remarquable suivant : il apparaît que le rayon de la section efficace dans des chocs de seconde espèce est, généralement parlant, de plusieurs fois supérieur au rayon de l'atome déterminé d'après la théorie cinétique des gaz (d'après les phénomènes tels que le frottement interne ou la diffusion); il s'accroît particulièrement vite en cas de résonance entre l'énergie de l'atome excité et l'énergie d'excitation (dans le cas limite, l'énergie de dissociation ou d'ionisation) de l'atome ou de la molécule choqué. Dans l'exemple examiné d'extinction de la fluorescence des vapeurs de mercure le rayon de la section efficace s'est avéré pour l'air de 1,8 fois et pour la molécule H_2 de 5,5 fois supérieur au rayon déterminé de la théorie cinétique des gaz.

Un indicateur particulièrement sensible à l'interaction entre des atomes est l'état de polarisation de la fluorescence. Si on amorce la fluorescence atomique par une lumière linéairement polarisée, la lumière de fluorescence devient partiellement dépolarisée. Il est remarquable que cette dépolarisation croît brusquement si on introduit un gaz étranger et devient très sensible à la pression du gaz luminescent (augmentant brusquement avec l'élévation de la pression). Le rayon de la section efficace dans la dépolarisation par des gaz étrangers est dans certains cas de centaines de fois supérieur au rayon gazocinétique. Un résultat particulièrement remarquable a été obtenu dans l'étude de la dépolarisation de la fluorescence des vapeurs pures de sodium avec l'accroissement de sa pression. Dans ce cas on a évidemment une résonance exacte entre les particules s'entrechoquant et le rayon de la section efficace s'est avéré de 10 000 fois plus grand que le rayon gazocinétique.

Une démonstration parlante du rôle de la résonance dans les collisions de seconde espèce a été fournie par l'étude de la fluorescence des vapeurs de sodium sensibilisée par les vapeurs de mercure.

Si on éclaire un mélange de vapeurs de Na et de Hg par une raie de résonance de mercure 2536,52 Å, on obtient une fluorescence sensibilisée du sodium. En mesurant l'intensité des raies spectrales de cette fluorescence on peut déterminer les niveaux du sodium dont l'excitation est la plus probable. La réserve d'énergie de l'atome Hg ayant absorbé la lumière $\lambda = 2536{,}52$ Å est égale à 4,9 eV = 112,04 kg·cal/mole; le sodium possède plusieurs termes dont l'énergie d'excitation se dispose entre 103 et 113 kg·cal/mole : ce sont les termes $^2D_{5/2,3/2}$ aux nombres quantiques principaux allant de 6 à 9 et les termes $^2S_{1/2}$ aux nombres quantiques principaux de 5 à 8. Il s'est avéré que dans une fluorescence sensibilisée de Na le terme qui s'excite avec la plus grande probabilité est $8^2S_{1/2}$ auquel est associée l'énergie d'excitation de 112,49 kg·cal/mole coïncidant presque exactement avec la réserve d'énergie de l'atome Hg (112,04 kg·cal/mole). Cela se dégage du fait que l'intensité de la raie de la série fine (voir § 186) de Na $8^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$ devient maximale au cas de fluorescence sensibilisée, alors que dans l'excitation du spectre de Na dans l'arc l'intensité de cette raie est la plus faible. La raie de fluorescence sensibilisée d'intensité suivante correspond à l'excitation du niveau $8^2D_{5/2,3/2}$ d'énergie 111,42 kg·cal/mole; enfin le niveau $5^2D_{5/2,3/2}$ d'énergie 98,21 kg·cal/mole excité dans l'arc avec la plus grande probabilité s'excite avec le moins de probabilité au cas de fluorescence sensibilisée.

En adjoignant au mélange Na + Hg un gaz étranger on observe un nouveau phénomène : l'intensité de la raie de la série fine de Na $6^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2,3/2}$ pour l'excitation de laquelle il faut une énergie de 108,05 kg·cal/mole s'accentue. L'explication de cet effet est très simple. Un peu au-dessous du niveau excité de Hg 6^3P_1 engendrant la raie 2536,52 Å se trouve le niveau 6^3P_0 d'énergie d'excitation 107,02 kg·cal/mole. La transition spontanée $6^3P_1 - 6^3P_0$ est interdite par la règle de sélection $\Delta l = \pm 1$, mais en présence d'un gaz étranger cette transition devient possible (phénomène habituel) avec transfert de la différence d'énergie $112{,}04 - 107{,}02 = 5{,}02$ kg·cal/mole à l'atome du gaz étranger. C'est pourquoi en présence du gaz étranger une partie des atomes excités du mercure passe à l'état 6^3P_0; dans le choc de ces atomes avec les atomes du sodium c'est le niveau de Na $6^2S_{1/2}$ qui a la plus grande chance de s'exciter. On voit que dans l'échange d'énergie par chocs de seconde espèce on observe réellement une résonance bien nette. La nature marquée de cette résonance se voit sur la figure 75 où sur l'axe des abscisses sont portées les énergies et indiqués les termes du mercure 6^3P_1 et 6^3P_0 et sur l'axe des ordonnées, la probabilité d'excitation des termes Na par chocs avec les atomes excités Hg des états 6^3P_1 et 6^3P_0.

Une résonance analogue s'observe dans la plus simple réaction d'échange de l'électron entre les atomes ionisés et non ionisés. Si on a un mélange de deux sortes d'atomes ionisés (X^+) et non ionisés (Y) et que le potentiel d'ionisation des atomes ionisés soit supérieur à celui des atomes non ionisés, il se produira la réaction

$$X^+ + Y \rightarrow X + Y^+.$$

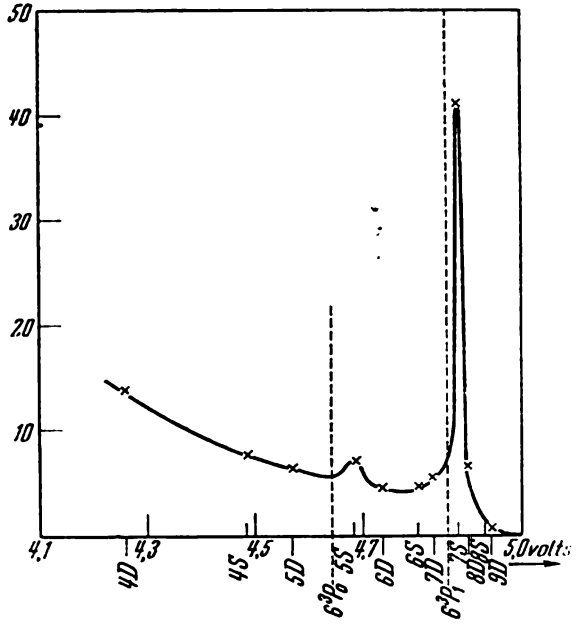


Fig. 75. Résonance dans le transfert d'énergie par des chocs de seconde espèce. (Les nombres en ordonnées sont proportionnels à l'intensité)

Par exemple, pour l'hélium le potentiel d'ionisation est égal à 24,5 eV, pour le néon il est de 21,5 eV. Dans le mélange $He^+ + Ne$ on observe la réaction

$$He^+ + Ne \rightarrow He + Ne^+.$$

L'excès d'énergie (24,5−21,5) eV = 3,0 eV se transforme en énergie cinétique relative des atomes en collision. Il s'avère que la réaction du type décrit a la plus grande chance de se réaliser quand la différence entre les potentiels d'ionisation est la plus petite, c'est-à-dire quand la partie minimale de l'énergie de l'atome ionisé se transforme en énergie cinétique. Ainsi, par exemple, dans la série des réactions suivantes :

$$He^+ + Ne \rightarrow He + Ne^+ \ (24{,}5-21{,}5 \text{ eV} = 3{,}0 \text{ eV})$$
$$Ne^+ + Ar \rightarrow Ne + Ar^+ \ (21{,}5-15{,}7 \text{ eV} = 5{,}8 \text{ eV})$$
$$He^+ + Ar \rightarrow He + Ar^+ \ (24{,}5-15{,}7 \text{ eV} = 8{,}8 \text{ eV})$$

la probabilité de transfert de l'électron décroît de haut en bas. La probabilité d'échange de l'électron devient très élevée dans la réaction

$$He^+ + N_2 \rightarrow He + N_2^+$$

car le potentiel d'ionisation de la molécule N_2 se trouve entre 23 et 25 eV.

On a décrit ces processus de façon si détaillée, car la résonance de ce genre constitue un phénomène très général et, en particulier, tient une grande place dans les interactions nucléaires.

§ 105. Durée de vie des états excités

Au § 98, t. I on avait déjà examiné le problème de l'évanouissement de la luminescence sous l'angle des conceptions quantiques. On y avait vu que la variation de l'intensité en fonction du temps peut se représenter par la formule de la forme

$$J = J_0 e^{-t/\tau}$$

où τ est la vie moyenne dans l'état excité. Puisqu'il s'agit de transitions spontanées, cette grandeur caractérise la stabilité de l'état excité. Il existe plusieurs méthodes directes et indirectes de détermination de τ. Au nombre de méthodes directes appartient la méthode des rayons canaux (positifs) décrits au § 98 du t. I. Une autre méthode directe appliquée pour la première fois par Wood, puis par Rayleigh (fils) consiste à éclairer en un endroit donné un filet de vapeurs obtenu par distillation du mercure (fig. 76) par un étroit faisceau lumineux engendrant le phénomène de fluorescence. Par suite de la durée de vie finie des états excités et de la grande vitesse des atomes dans le flux la fluorescence se manifeste sous forme d'une raie luminescente étroite et étirée (fig. 77) dont l'intensité décroît avec l'éloignement de l'endroit frappé par le faisceau de lumière excitante. En mesurant cette extinction et connaissant la vitesse des atomes dans le flux on peut évaluer τ. C'est par cette voie qu'on avait déterminé les durées de vie de certains états excités des atomes du mercure ainsi que d'autres substances. Par exemple, pour l'état 5^3P_1 du cadmium (niveau de résonance correspondant à la raie 3261 Å) on a trouvé que $\tau = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$ s. Cette méthode ne convient que pour

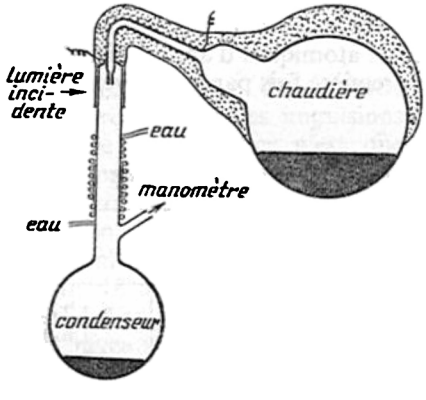


Fig. 76. Détermination de τ par la méthode de fluorescence

Fig. 77. Filet fluorescent de vapeurs de mercure

des états de longue durée de vie, car la vitesse des atomes dans le flux ne dépasse pas 10^5 cm/s.

Il existe un grand nombre de méthodes indirectes de détermination de τ. Dans leur nombre se trouve, par exemple, la méthode basée sur l'étude des raies d'absorption. Un faisceau parallèle de lumière monochromatique de fréquence ν après avoir traversé une couche de substance d'épaisseur dx s'atténue par suite de l'absorption. La diminution de l'intensité dJ_ν dans la couche dx est proportionnelle à l'intensité J_ν du faisceau entrant dans la couche et à l'épaisseur de la couche dx

$$-dJ_\nu = k_\nu J_\nu \, dx,$$

d'où pour une couche d'épaisseur finie x on obtient

$$J_\nu = J_{0\nu} e^{-k_\nu x},$$

où $J_{0\nu}$ est l'intensité de la lumière pénétrant dans la couche; k_ν est appelé coefficient d'absorption.

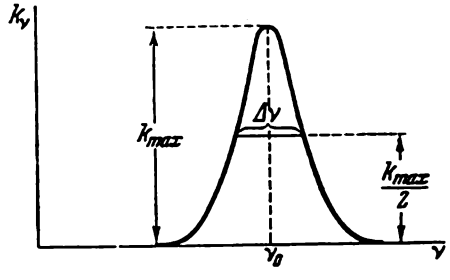


Fig. 78. Contour de la raie d'absorption

Si on construit la courbe représentant la variation de k_ν en fonction de ν, on obtient dans le domaine de la raie d'absorption la courbe représentée à la figure 78. L'aire limitée par l'axe des abscisses et le contour de la courbe d'absorption s'exprime de la façon suivante :

$$\int k_\nu \, d\nu = \frac{\lambda_0^2}{8\pi} \cdot \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{N}{\tau}, \qquad (105.1)$$

où λ_0 est la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption; g_2 et g_1 sont les poids statistiques des états la transition entre lesquels se résout par l'absorption de la longueur d'onde donnée (voir t. I, § 100); N est le nombre d'atomes dans 1 cm^3. Ainsi donc, à l'aide de la formule (105.1) on peut déterminer τ d'après l'aire délimitée par la courbe d'absorption. La détermination des constantes atomiques d'après l'aire de la bande d'absorption fut proposée pour la première fois par T. Kravets.

Tableau XVI

Vie moyenne des états excités τ pour différents atomes

Atome	Symbole de la raie de série	Longueur d'onde en Å	τ en s
H	$1^2S_{1/2}-2^2P$	1216	$1{,}2\cdot10^{-8}$
Na	$3^2S_{1/2}-3^2P$	5896,59	$1{,}6\cdot10^{-8}$
K	$4^2S_{1/2}-4^2P$	7699,76	$2{,}7\cdot10^{-8}$
Cd	$5^1S_0-5^3P_1$	3261	$2{,}5\cdot10^{-6}$
Hg	$6^1S_0-6^3P_1$	2537	$1\cdot10^{-7}$

On peut également utiliser pour la détermination indirecte de τ d'autres phénomènes optiques. Telles sont, par exemple, la rotation magnétique du plan de polarisation de la lumière, la dispersion normale et anomale (la méthode d'étude particulièrement élégante et précise dans le cas concerné est la méthode interférentielle dite « méthode des crochets » proposée et développée par D. Rojdestvenski), la dépolarisation de la fluorescence de résonance. L'examen de toutes ces méthodes nous conduirait trop loin et on se limitera à la présentation de quelques résultats numériques (tableau XVI).

§ 106. Largeur des niveaux. Auto-ionisation

On voit ainsi que la durée de vie moyenne τ est généralement de l'ordre de grandeur de $10^{-7}-10^{-8}$ s et s'élève dans certains cas jusqu'à 10^{-6} s. A cette durée de vie normale est liée une certaine largeur naturelle des raies spectrales. La nécessité d'une largeur naturelle finie des raies spectrales se dégage déjà des considérations classiques (voir t. I, §§ 70 à 73) reliant le temps de relaxation de l'oscillateur (§ 70) à la largeur de la raie spectrale.

La théorie quantique conduit à des conclusions analogues sur la base des considérations suivantes. Puisque la transition spontanée est un phénomène aléatoire, il ne peut exister de durée de vie identique pour tous les atomes excités et on ne peut parler que d'une durée de vie moyenne. On peut montrer qu'à la quantité τ considérée comme une indétermination du moment de transition $\tau=\Delta t$ est obligatoirement associée une indétermination ΔE de l'énergie du niveau et qu'entre ΔE et Δt on a la relation

$$\Delta E \Delta t \geqslant h,$$

analogue aux relations d'incertitude entre les coordonnées et les impulsions associées. De sorte que ce n'est que pour une durée de vie infinie $\Delta t \to \infty$ que l'indétermination $\Delta E \to 0$ et au niveau correspond une énergie rigoureusement déterminée E. Pour une valeur finie de Δt, ΔE a également une valeur finie, c'est-à-dire qu'il existe une largeur finie du niveau et la fréquence de la raie spectrale est également indéterminée dans les limites $\frac{\Delta E}{h}=\Delta\nu$; en

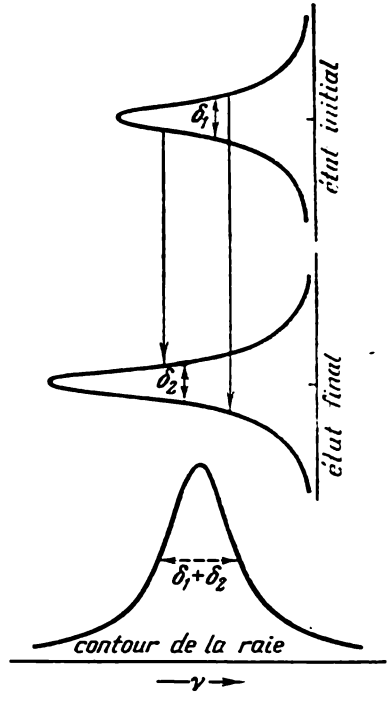


Fig. 79. Relation entre la largeur naturelle de la raie spectrale et les élargissements naturels des niveaux d'énergie

outre puisque $\frac{\hbar}{\Delta t}=\frac{\hbar}{\tau}\sim\Delta E$, la largeur $\Delta\nu=\frac{\Delta E}{\hbar}\sim\frac{1}{\tau}$. La relation entre les élargissements des niveaux initial et final et la largeur de la raie est montrée de façon parlante sur la figure 79. La largeur de la raie spectrale δ correspondant à la durée de vie normale de l'état excité est justement la largeur naturelle de la raie spectrale. Pour les longueurs d'ondes correspondant à la partie visible du spectre, elle est de l'ordre de grandeur des millièmes de l'unité Angström et, en général, est largement recouverte par l'élargissement de l'effet Doppler et des interactions interatomiques déterminant l'influence de la pression du gaz sur la largeur de la raie spectrale.

La décroissance de la durée de vie τ par rapport à la durée normale conduit souvent à des élargissements correspondants de la raie spectrale. Ces élargissements anormaux de la raie se rencontrent quelquefois dans les spectres des atomes et beaucoup plus fréquemment dans ceux des molécules. Un exemple d'un fort élargissement des raies est donné sur la figure 80 représentant une partie du spectre de cuivre (Cu I) où est particulièrement large la raie 4539,70 Å ($\Delta\nu=4{,}87$ cm^{-1}, alors que la largeur de la raie voisine 4509,39 Å est égale à 0,39 cm^{-1}). Les effets de ce genre sont habituellement liés à la diminution de vie due à certains processus de désintégration.

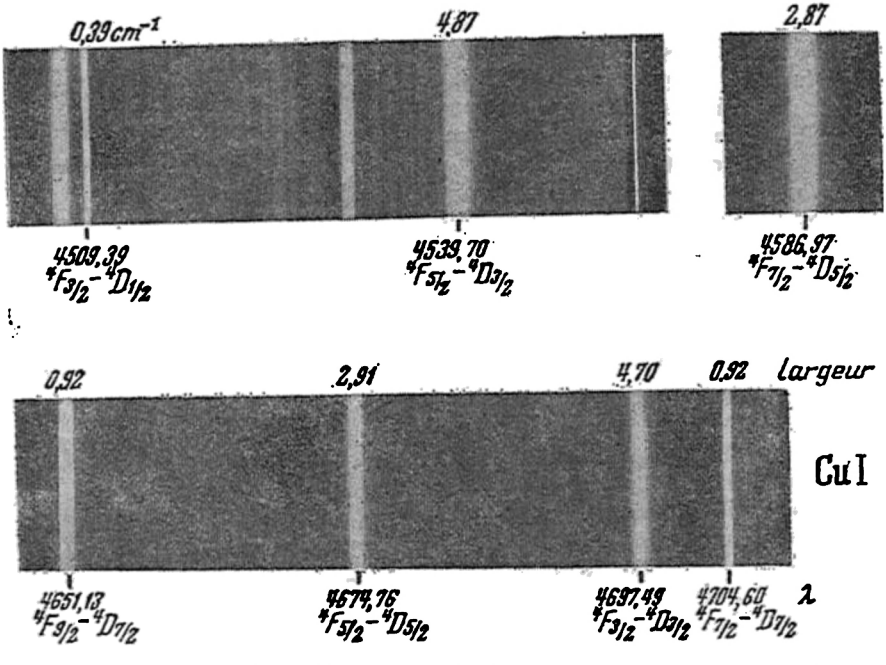


Fig. 80. Raies étroites et larges d'un même multiplet dans le spectre du cuivre (on a donné le spectre du Cu I qui pour commodité a été raccourci)

Dans le cas de spectre atomique ce processus se présente sous forme d'une auto-ionisation. Il est commode d'expliquer le mécanisme de ce phénomène sur l'exemple simple de l'atome d'hélium. Sur la figure 81 la colonne de gauche représente la succession de niveaux d'énergie au cas où l'un des électrons se trouve dans l'état «monoquantique», c'est-à-dire a pour nombre quantique principal $n_1=1$, tandis que l'autre peut être soit sur le niveau normal $n_2=1$, soit sur l'un des niveaux excités ($n_2=2, 3, \ldots$). Les niveaux d'énergie, comme habituellement, se rapprochent progressivement les uns des autres pour se confondre en fin de compte. Au-dessus du point de fusion se dispose le domaine de valeurs non quantifiées de l'énergie. Cela signifie que l'électron ayant reçu un excès d'énergie suffisant pour passer dans ce domaine du spectre continu de termes se sépare de l'atome, c'est-à-dire qu'il y a ionisation (voir t. I, § 97). On peut, toutefois, calculer le schéma des niveaux dans l'hypothèse que les deux électrons soient excités, que l'un, par exemple, se trouve sur le niveau $n_1=2$ et l'autre soit sur le même niveau, soit sur un niveau plus élevé, ou bien que l'un se trouve sur le niveau $n_1=3$, etc. Ces schémas sont également donnés sur la figure 81. Attirons maintenant l'attention sur la circonstance suivante. Dans le cas où l'un des électrons se trouve sur le niveau $n_1=2$ et l'autre, sur un niveau plus élevé et excité, l'énergie de l'atome dans cet état discret appartient au domaine continu de la première suite des termes (voir les flèches de la fig. 81). Par suite, entre l'état discret *II* (ou *III*) et l'état continu *I* il y a résonance pour laquelle le système a une plus grande chance de passer dans l'état *I* suivie d'une désintégration, d'une ionisation.

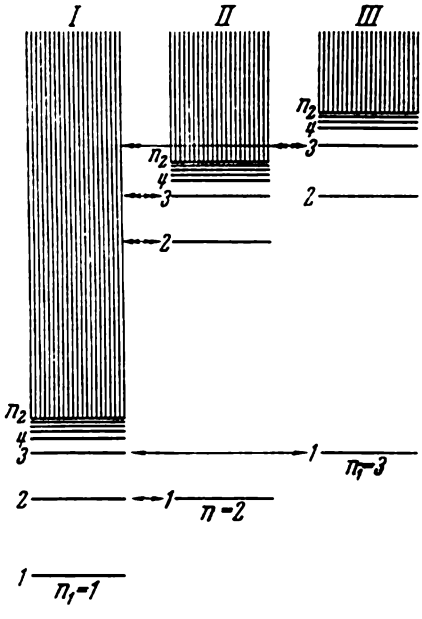


Fig. 81. Schéma des termes de l'hélium dans l'excitation d'un et de deux électrons

Désignons par β la probabilité de retour de l'électron dans l'état inférieur suivant la suite discrète, c'est-à-dire avec émission; par γ la probabilité de transition dans le domaine continu de la suite *I*, c'est-à-dire la probabilité d'ionisation. Dans ce cas le rendement en radiation sera évidemment $\beta/\beta+\gamma$ et le rendement d'ionisation $\gamma/\beta+\gamma$. Comme la durée de vie moyenne τ est égale à l'inverse de la probabilité de transition [voir t. I, formule (98.7)], on a $\beta+\gamma=\frac{1}{\tau_s}+\frac{1}{\tau_i}=\frac{1}{\tau}$, où τ_s est la durée de vie moyenne de la transition

avec émission et τ_i celle de la transition avec ionisation. D'après ce qui vient d'être dit, la largeur du niveau $\Delta\nu$ est égale à $1/\tau$ et par suite

$$\Delta\nu=\frac{1}{\tau_s}+\frac{1}{\tau_i}=\beta+\gamma.$$

On voit que la largeur du niveau dépend dans ce cas essentiellement de la grandeur relative des probabilités β et γ. Si γ est du même ordre de grandeur que β, le niveau conserve la largeur correspondant à la largeur naturelle de la raie spectrale. Or souvent la probabilité de transition avec ionisation γ s'avère de beaucoup supérieure à β. Dans ces cas $1/\tau_i \gg 1/\tau_s$ et par suite la largeur du niveau $1/\tau_s+1/\tau_i$ est entièrement définie par la grandeur $1/\tau_i$, c'est-à-dire est de beaucoup supérieure à la normale et la raie spectrale sera en conséquence élargie. L'ionisation de l'atome qui conduit à un tel élargissement est appelée auto-ionisation pour souligner que la libération de l'électron s'effectue ici non pas sous l'influence des causes extérieures, mais par suite de la redistribution de l'énergie au sein même de l'atome. L'expérience a permis de détecter des effets semblables dans une série de spectres complexes, dans des termes dits striés dus à l'excitation de deux électrons. Ainsi, par exemple, dans le cas du cuivre Cu I les raies impliquées par les termes ^4D, ^2D $\left(\text{avec } J=\frac{3}{2} \text{ et } \frac{5}{2}\right)$ sont absentes ou extrêmement faibles dans des sources de basse pression, tandis que dans des sources de haute pression elles s'observent, mais sont très élargies (voir fig. 80).

La détection directe de l'auto-ionisation pour des spectres optiques est difficile, mais s'identifie facilement dans le domaine des rayons X. En photographiant au moyen de la chambre de Wilson les photoélectrons libérés par les rayons X au sein des atomes de gaz nobles (par exemple dans le krypton) Auger trouva que dans certains cas d'un point divergent deux traces (fig. 82). Ce phénomène appelé effet Auger constitue un cas typique

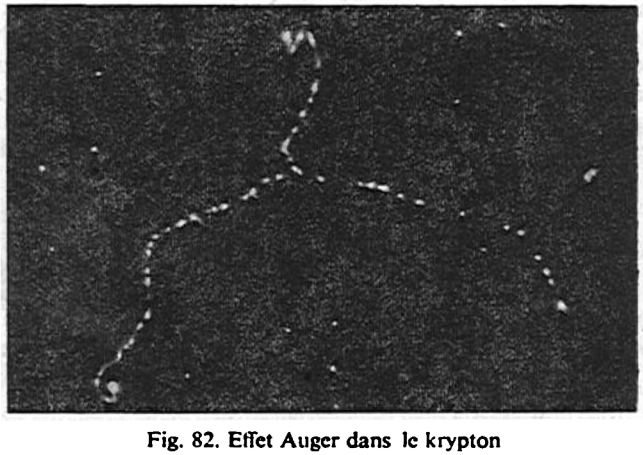


Fig. 82. Effet Auger dans le krypton

d'auto-ionisation. En éclairant le krypton par des rayons X de longueurs d'ondes suffisamment courtes (de sorte que la grandeur du photon $\hbar\omega$ soit, par exemple, supérieure à l'énergie d'ionisation de l'électron de la couche K du krypton) il se libère d'abord un photoélectron de la couche K. La place désertée peut être occupée par transition de l'électron de la couche L, c'est-à-dire avec émission de la raie K_α. Mais comme l'énergie d'excitation de l'atome s'avère dans ce cas supérieure à l'énergie d'ionisation de l'électron L, la transition de résonance décrite plus haut de l'atome sans émission et avec libération d'un second électron devient possible. L'énergie cinétique qu'acquiert dans ce cas l'électron libéré est évidemment égale à l'énergie d'excitation de l'atome moins l'énergie d'ionisation de l'électron L, c'est-à-dire

$$eV = E_K - 2E_L.$$

Mais comme $E_K - E_L = \hbar\omega_{K_\alpha}$, il vient

$$eV = \hbar\omega_{K_\alpha} - E_L.$$

Cela signifie que le photoélectron acquiert l'énergie cinétique qu'il aurait en se libérant sous l'effet photoélectrique dû à l'action du rayonnement K_α généré au sein du même atome. Ce mode de description parlante de l'effet est possible, toutefois, il ne traduit pas l'essence du phénomène qui réside justement en des transitions intérieures *sans radiations intermédiaires*. Il peut être décrit de façon plus correcte comme une sorte de « choc intérieur de seconde espèce ». Ces effets de redistribution interne d'énergie appelés conversion interne sont des phénomènes fréquents. Diverses expériences quantitatives montées dans le but de vérification de l'explication donnée plus haut de l'effet Auger l'ont complètement confirmé.

L'effet Auger ne s'accompagne pas de l'élargissement des raies, car dans ce cas la probabilité de transition sans émission γ est du même ordre de grandeur que β, ce que confirment les mesures du rendement en radiation K_α devant le rendement d'auto-ionisation.

§ 107. Intensité des raies spectrales

L'intensité des raies spectrales est tout d'abord fonction de la probabilité de transition quantique se traduisant par un rayonnement de fréquence donnée (§ 63) et en second lieu du nombre d'atomes se trouvant dans l'état excité correspondant. Comme il a été montré (§ 64), les probabilités de transition peuvent être évaluées par la mécanique quantique qui conduit à la formule suivante :

$$A_{mn} = \frac{4\omega_{mn}^3}{3\hbar c^3} |er_{mn}|^2. \qquad (107.1)$$

où er_{mn} est l'élément de matrice de la transition dipolaire $m \to n$. Quant au nombre d'atomes dans l'état supérieur (excité) son rôle se ramène, toutes les autres conditions demeurant inchangées, à certaines relations arithmétiques simples entre les intensités des raies dans les multiplets.

Examinons tout d'abord le cas de l'émission lumineuse thermique. L'excitation est ici obtenue aux dépens de chocs entre les atomes. Selon la formule statistique de Boltzmann en cas d'équilibre thermodynamique le rapport des nombres d'atomes possédant les énergies E_m et E_n sera

$$\frac{N_m}{N_n}=\frac{e^{-E_m/kT}}{e^{-E_n/kT}}$$

à condition que *le poids statistique des deux états soit le même.* Comme à strictement parler cela ne se réalise pas, il faut encore multiplier le second membre de l'égalité écrite par le rapport des poids statistiques g_m/g_n; on obtient ainsi

$$\frac{N_m}{N_n}=\frac{g_m e^{-E_m/kT}}{g_n e^{-E_n/kT}}. \qquad (107.2)$$

Si on a affaire à un multiplet étroit (par exemple à un doublet avec un écart très faible entre les raies composantes), alors $E_m \approx E_n$ et on obtient

$$\frac{N_m}{N_n}=\frac{g_m}{g_n}. \qquad (107.3)$$

Pour un multiplet étroit la dépendance entre la probabilité de transition et la fréquence, exigée par la formule (107.1), devient également peu sensible et le rapport des intensités est ainsi presque complètement défini par le rapport des poids statistiques.

Au cas d'excitation lumineuse dans une décharge gazeuse, c'est-à-dire sous l'action du choc d'électrons, le facteur de Boltzmann $e^{-E/kT}$ devient tout simplement inopérant, car dans la décharge aux vitesses des électrons correspond une température si élevée que le facteur $e^{-E/kT}$ peut être posé égal à l'unité. Ainsi donc, dans ce cas également le rapport des intensités est pratiquement fonction du rapport des poids statistiques. Pour la mesure du poids statistique il est naturel de prendre l'ordre de dégénérescence du niveau donné, c'est-à-dire le nombre de sous-niveaux en lequel il se scinde dans le champ magnétique. Pour un niveau caractérisé par la valeur donnée j ce nombre, comme on le sait, est égal à $2j+1$ (§ 78) :

$$g=2j+1.$$

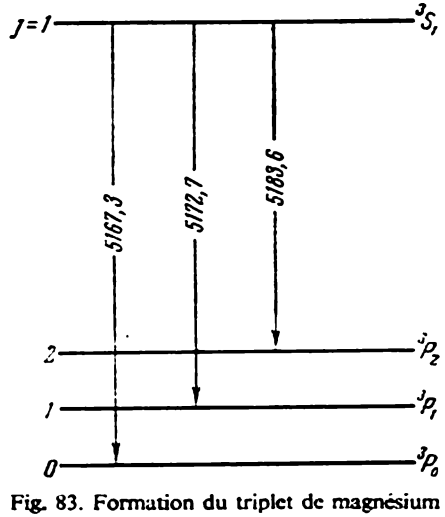


Fig. 83. Formation du triplet de magnésium

Examinons, par exemple, le doublet de tête de la série principale des métaux alcalins (pour le sodium, le doublet *D*). L'état inférieur pour les deux raies de ce doublet $^2S_{1/2}$ est normal; les états

supérieurs sont $^2P_{1/2}$ et $^2S_{3/2}$. Les poids statistiques des deux états P seront $2\frac{3}{2}+1=4$ et $2\frac{1}{2}+1=2$. Bref, les intensités des deux composantes du doublet doivent être dans le rapport 4:2=2:1, c'est justement ce qui s'observe en réalité. Prenons le triplet du magnésium $\lambda=5183{,}6$; 5172,7; 5167,3 Å. Il est dû à la transition du niveau normal supérieur 4^3S_1 sur les trois niveaux inférieurs 3^2P_0, 3^3P_1, 3^3P_2 (fig. 83). Le rapport des poids statistiques est ici 1:3:5. Dans un même rapport se trouvent les intensités des raies du triplet.

Dans les deux exemples examinés l'un des niveaux, le supérieur ou l'inférieur, était normal. Il est cependant fréquent que les deux niveaux inférieur et supérieur soient multiples. Dans ce cas s'applique *la règle des sommes* suivante découverte empiriquement : *supposons que les niveaux supérieurs ou les niveaux inférieurs soient confondus en un seul; alors les sommes des intensités des raies impliquées par cette fusion sont dans le rapport des poids statistiques des niveaux non confondus.*

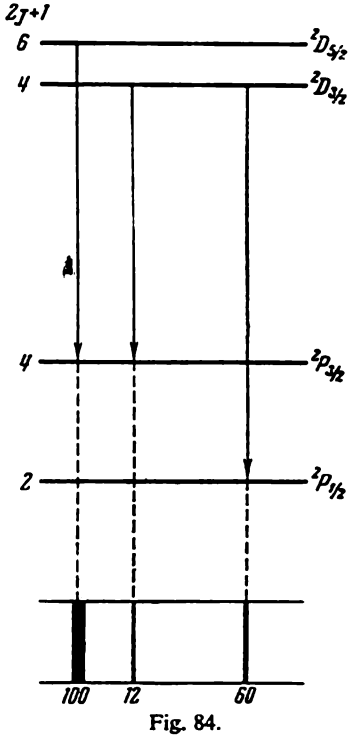


Fig. 84.

Examinons en qualité d'exemple le doublet dit complexe de la série diffuse des métaux alcalins (voir § 84) obtenu par combinaison des termes doublets P et D. Sur la figure 84 est donné le schéma des transitions aboutissant à ce doublet. En bas sont montrées ses trois raies (deux fondamentales et leur faible « satellite ») avec les intensités mesurées pour le doublet aussi complexe que celui du cæsium (100, 12, 60). Si on imagine que les niveaux supérieurs se confondent, la somme des intensités des raies confondues sera 100+12=112; le rapport des intensités 112:60=1,87:1 est approximativement égal au rapport des poids statistiques des niveaux inférieurs non confondus : 4:2=2:1. Si, par contre, on suppose que ce sont les niveaux inférieurs qui se confondent, la somme des intensités sera 60+12=72; le rapport 100:72=1,39:1 est approximativement égal au rapport des poids statistiques des niveaux supérieurs 6:4=1,5:1.

Notons en conclusion que, comme il découle de ce qu'on vient de dire, le rapport des intensités au sein du multiplet est absolument indépendant des nombres quantiques principaux et est en premier lieu fonction des poids statistiques dépendant uniquement du nombre quantique j.

§ 108. Etats métastables

A côté des états de petite durée de vie il existe des états de durée de vie anormalement longue. Avant d'aborder leur étude il faut rappeler avant tout les règles de sélection rencontrées déjà plusieurs fois. En vertu du principe de combinaison (t. I, § 107) chaque raie observée dans le spectre est le résultat de combinaison de deux termes ; toutefois, la réciproque n'est pas toujours vraie : toute combinaison de termes n'engendre pas une raie spectrale. Longtemps avant l'apparition de la mécanique quantique on avait trouvé de façon empirique les conditions auxquelles doivent satisfaire les termes pour que leur combinaison soit possible.

Comme on l'a vu au § 65, la mécanique quantique a fourni des arguments théoriques à ces règles de sélection. La première règle rencontrée déjà au § 61 stipule que ne sont possibles que les transitions pour lesquelles le nombre quantique azimutal de l'électron radiant varie de ± 1 :

$$\Delta l = \pm 1. \tag{108.1}$$

Dans la majorité des cas l'excitation de l'atome est liée à la modification de l'état d'*un seul* électron, et précisément de l'électron radiant. De sorte que la règle (108.1) suppose tacitement que les nombres quantiques des autres électrons restent inchangés. Cependant dans des cas isolés on observe des transitions avec la variation des nombres quantiques de deux électrons. Dans ces cas le nombre quantique du second électron doit varier de ± 2.

L'argumentation théorique de la règle de sélection (108.1) se ramène, comme on l'a vu au § 65, à ce que l'élément de matrice du moment dipolaire

$$D_{mn} = \int \psi_m^*(ex)\psi_n \, d\tau,$$

dont dépend la probabilité de transition, n'est différent de zéro que si la condition (108.1) est remplie pour l'électron rayonnant. On a mentionné au § 65 que tous les termes de l'atome doivent être divisés en termes pairs et impairs, autrement dit en termes pour lesquels la somme arithmétique des nombres quantiques azimutaux est paire ou impaire. La règle de sélection peut alors être formulée ainsi : les transitions ne sont possibles qu'entre les termes de parités différentes, c'est-à-dire pair et impair, et ne peuvent avoir lieu entre les termes de même parité (règle de Laporte). Il est facile de voir que dans cet énoncé général sont inclus aussi bien la variation du nombre quantique d'un seul électron que les cas rares de variation des nombres quantiques de deux électrons.

La règle de sélection générale suivante exige que le nombre quantique du moment cinétique total J varie dans les transitions de ± 1 ou reste sans changement (§ 72) :

$$\Delta J = 0, \pm 1; \tag{108.2}$$

toutefois dans ce cas les transitions $0 \rightarrow 0$ ne se réalisent pas tout en se conformant à la règle $\Delta J = 0$.

Outre ces règles générales il existe des règles de sélection dites spéciales qui ne doivent être remplies qu'au cas où la liaison *normale* des vecteurs **L** et **S** (§ 92) est réalisée rigoureusement. Selon ces règles la somme géométrique **L** des vecteurs du moment orbital $\mathbf{l}_i$ des électrons isolés doit rester constante ou varier de ± 1, tandis que la somme géométrique **S** des vecteurs du spin $\mathbf{S}_i$ des électrons isolés ne doit pas varier du tout. Comme la multiplicité du terme (§ 92) dépend de la somme géométrique S, d'après cette dernière règle les transitions doivent se produire entre les termes de même multiplicité (singulet — singulet, doublet — doublet, etc.). Quant aux transitions entre des termes de multiplicité différente (par exemple, singulet — triplet), dites *d'intercombinaison*, elles sont interdites.

Quoique ces règles s'appuient sur une base théorique, on se heurte constamment à des faits témoignant qu'elles ne sont pas absolument rigoureuses et que dans des cas isolés elles sont même violées. Cela se rapporte aussi bien aux règles de sélection spéciales que générales.

En ce qui concerne les règles spéciales on a vu qu'elles ne sont applicables qu'à la condition de l'observation rigoureuse de la liaison normale; si, au contraire, cette condition n'est remplie que de façon approximative, les règles de sélecton spéciales admettent alors des exceptions observées surtout pour des atomes lourds. Un exemple typique de violation des règles spéciales sont les raies dites d'intercombinaison dues aux transitions entre des niveaux triplets et singulets. Une raie de résonance bien connue, celle des vapeurs de mercure 2536,52 Å dont l'intensité est particulièrement élevée est justement impliquée par l'intercombinaison $6^3P_1 - 6^1S_0$. Des raies d'intercombinaison analogues s'observent aussi dans les spectres d'autres atomes à deux électrons de valence (Be, de même que Zn et Cd). Il est toutefois intéressant de noter que la probabilité de transition qui leur correspond (dont dépend l'intensité des raies) est d'autant plus faible que la réalisation de la liaison normale est plus exacte. Ainsi, par exemple, dans le cas du beryllium (Be I), pour lequel la liaison normale est remplie de façon satisfaisante, la probabilité de transition $2^3P_1 - 2^1S_0$ ne constitue que 0,2 s^{-1} *) alors que pour le mercure, dont la liaison normale est perturbée, la probabilité de transition d'intercombinaison $6^3P_1 - 6^1S_0$ s'accroît jusqu'à 10^7 s^{-1}.

Notons ensuite que les règles de sélection ne sont à strictement parler applicables que pour des transitions amorcées par la radiation en absorption ou pour les transitions spontanées avec émission. Elles sont à priori violées au cas d'amorçage par choc de même qu'en présence de champs électriques et magnétiques forts.

Jusque-là on n'a parlé que de la violation des règles de sélection spéciales ou de violations sous l'effet de perturbations. Or dans certains cas sont également violées les règles de sélection générales et cela en l'absence de perturbations. Ainsi, par exemple, selon la règle formulée au début

*) La probabilité de transition est une grandeur inverse de la durée de vie $A_{mn} = 1/\tau_{mn}$ (voir t. I, § 98), c'est pourquoi la probabilité de transition se mesure en s^{-1}.

du paragraphe les transitions entre les termes ^2S et ^2D sont interdites, car dans ces transitions le nombre quantique l varie de deux unités. Or pour tous les métaux alcalins on observe des raies faibles correspondant aux transitions $^2D-{}^2S$. Les probabilités de transitions associées à ces raies ont été déterminées par V. Prokofiev. Quoique ces probabilités se sont avérées de 10^6 fois inférieures aux probabilités des transitions autorisées $^2P-{}^2S$, ces raies se prêtent à l'observation.

La contradiction entre de telles transitions réalisables pour $\Delta l=\pm 2$ et la règle de sélection $\Delta l=\pm 1$ est, toutefois, apparente. Il ne faut pas oublier que la règle de sélection $\Delta l=\pm 1$ n'est remplie rigoureusement que pour des transitions exclusivement dipolaires (voir § 65). Or la probabilité de transition est fonction de l'élément de matrice qui ne correspond à la radiation du dipôle électrique qu'en première approximation, car le moment dipolaire n'est que le premier terme de la série représentant la probabilité de transition. Non moins important est le second terme correspondant à la radiation du quadrupôle électrique (et du dipôle magnétique). Comme on l'a vu au § 65, dans des conditions habituelles la probabilité de transition correspondant à la transition dipolaire est de beaucoup supérieure à la probabilité de transition quadrupolaire et à plus forte raison, à celle des transitions de multipolarité plus élevée. Si donc d'un même niveau excité est possible aussi bien une transition dipolaire que quadrupolaire, la raie associée à la transition dipolaire sera si intense que la raie quadrupolaire ne pourra s'observer que dans des conditions particulièrement favorables.

Il s'ensuit de ce qu'on vient de dire que les transitions avec $\Delta l=\pm 2$ ne sont pas en fait « interdites ». Mais puisque dans la majorité des cas il leur correspond des raies de beaucoup moins intenses que les raies dipolaires, en pratique, la dénomination de règles de sélection pour la condition $\Delta l=\pm 1$ est justifiée, mais il ne faut pas oublier que les transitions ne remplissant pas cette règle de sélection sont interdites pour la radiation *dipolaire*.

Si la transition dipolaire est interdite par une règle de sélection quelconque (par exemple, par l'interdiction d'intercombinaisons), l'atome séjournera longtemps dans l'état excité et possédera souvent un grand excès d'énergie. La durée de vie moyenne de l'atome dans un tel état excité, égale à l'inverse de la probabilité de transition, peut être énorme, de l'ordre de 10^{-3} à 1 s, c'est-à-dire de 10^5-10^8 fois plus longue que la durée de vie normale d'une transition dipolaire. Ces états relativement stables sont dits états *métastables*.

En qualité d'exemple d'état métastable peut servir l'état $1s2s^3S_1$ de l'orthohélium (fig. 47). L'énergie d'excitation de cet état est très grande (19,77 eV). Néanmoins les transitions de cet état avec émission ne s'observent pas dans des conditions habituelles, car la transition à l'unique état inférieur $1s^{21}S_0$ est interdite par deux règles de sélection : la règle $\Delta l=\pm 1$ (dans le cas considéré $\Delta l=0$) et l'interdiction d'intercombinaisons triplet — singulet. C'est précisément à cause de sa stabilité que cet état est fonda-

mental dans le système de l'orthohélium. L'état $1s2s^1S_0$ de l'hélium est également métastable, car sa transition à l'état normal est interdite par la règle de sélection $\Delta l = \pm 1$.

Dans le cas du mercure la transition $6^3P_0 - 6^1S_0$ est interdite par la règle de sélection pour j (les transitions $0 \to 0$ ne se réalisent pas). L'état 6^3P_0 est donc métastable. Cela explique une série de faits dont on ne mentionnera que les deux suivants : 1) l'addition au mélange de vapeurs de mercure et de thallium d'un gaz étranger (par exemple, de l'argon ou de l'azote) affaiblit l'émission de la raie de résonance du mercure mais augmente la fluorescence sensibilisée du thallium; 2) dans les expériences avec l'excitation par cascades du mercure l'addition aux vapeurs de mercure de l'azote à la pression de quelques millimètres augmente de façon sensible l'intensité des raies visibles 5460,74 Å, 4358,34 Å et 4046,56 Å. Dans le premier cas les atomes excités de mercure entrant en collision avec les atomes du gaz étranger cèdent une petite partie de leur énergie (environ 0,2 eV) et passent dans l'état métastable 6^3P_0. Le retour spontané de cet état sur le niveau normal 6^1S_0 est impossible, la fluorescence des vapeurs de mercure s'affaiblit donc, mais l'augmentation sensible de la durée de vie dans l'état métastable accroît la probabilité de choc de seconde espèce avec les atomes du thallium et l'intensité de la fluorescence sensibilisée du thallium s'élève. Dans les expériences avec l'excitation par cascades du mercure en présence de l'azote il se produit un phénomène analogue : dans le choc de l'atome excité de mercure avec la molécule de l'azote l'atome Hg cède 0,2 eV à la molécule N_2, l'énergie transmise étant dépensée à l'augmentation de l'énergie oscillatoire des atomes N relativement l'un à l'autre. La transition associée des atomes Hg dans l'état métastable 6^3P_0 élève la probabilité d'absorption de la raie violette 4046,56 Å par suite de la grande durée de vie dans l'état métastable. C'est justement la raison de l'accroissement de l'intensité des raies visibles (voir le diagramme de la fig. 47).

Comme les atomes dans les états métastables possèdent une grande réserve d'énergie et s'y maintiennent durant de longs intervalles de temps, ces états tiennent une grande place dans les processus élémentaires de décharge gazeuse et dans les réactions photochimiques.

§ 109. Transitions interdites

On a vu plus haut que les transitions des états métastables, en particulier les transitions quadrupolaires, ne sont pas absolument « interdites », mais se caractérisent uniquement par une faible probabilité. Bien plus il s'avère que dans certaines conditions les raies spectrales dues aux transitions à partir des états métastables peuvent atteindre des intensités très grandes dépassant même l'intensité des transitions « permises ». Dans la nature ces conditions se réalisent pour certains objets astronomiques. Ainsi, par exemple, pendant longtemps restait incompréhensible l'origine de la raie verte $\lambda = 5577{,}3$ Å observée dans les aurores polaires; on n'arrivait de même pas à identifier les raies d'émission 5006,8 Å et 4958,9 Å dans les spectres

des nébuleuses. L'échec dans l'identification de ces raies fut même à l'origine de certaines hypothèses sur l'existence d'éléments extraterrestres spéciaux : le « géocoronium » auquel on attribuait la raie des aurores polaires et le « nébulium » décelé dans les nébuleuses.

Mais le développement de la spectroscopie théorique a permis au moyen d'une analyse détaillée des schémas de niveaux d'énergie et de transitions de montrer que les raies mentionnées ainsi que d'autres raies non déchiffrées des objets astronomiques appartiennent à des atomes et des ions d'éléments tout à fait terrestres comme l'oxygène, l'azote et certains autres. La difficulté de leur identification était liée à ce que ces raies malgré leur intensité élevée étaient dues justement à des transitions « interdites ». Ainsi, par exemple, il s'est avéré que la raie du « géocoronium » 5577 Å appartenait à l'oxygène neutre (O I) et résultait de la transition quadrupolaire $^1S-{}^1D$; les deux états de la transition sont métastables, l'état inférieur ^1D y possédant une énorme durée de 100 s, la durée de l'état supérieur ^1S étant de 0,5 s. Les raies de « nébulium » 5007 Å et 4959 Å furent attribuées à l'oxygène doublement ionisé (O III); toutes les deux elles apparaissent pour des transitions d'intercombinaison $^1D_2-{}^3P_1$ et $^1D_2-{}^3P_2$, la durée de vie moyenne de l'état $^1D_2$ y étant aussi très grande (42 s). Après qu'on ait déchiffré complètement l'origine de ces raies et déterminé les conditions favorisant leur apparition nonobstant la faible probabilité de la transition, la plupart des raies « astronomiques » interdites furent également obtenues en laboratoire (en particulier les raies du géocoronium et du nébulium).

Pour discerner les causes de l'apparition des raies « interdites » établissons auparavant les conditions régissant l'intensité de la raie spectrale. L'intensité de la raie de fréquence donnée n'est autre chose que le produit de l'énergie du photon $\hbar\omega$ par le nombre de photons de cette fréquence émis par unité de temps. Le problème consiste donc avant tout à dresser l'inventaire des facteurs dont dépend le nombre de photons émis. Il est facile de voir que les plus importants de ces facteurs sont le nombre d'atomes N excités dans l'unité de temps jusqu'au niveau initial pour l'émission de la raie donnée et la partie de ces atomes entraînés dans la transition avec émission de cette raie. Le premier de ces facteurs, à savoir le nombre N, dépend du potentiel d'excitation de l'état supérieur et des conditions physiques ayant lieu dans la source.

Pour se débrouiller dans les causes influant sur la grandeur du second facteur examinons le sort de l'atome excité. Il peut accomplir la transition vers le bas avec émission de la raie en question; désignons la probabilité de cette transition par A_1. Mais l'atome excité peut également effectuer à partir du même niveau supérieur des transitions vers le bas engendrant d'autres raies; désignons les probabilités de ces transitions par A_2, A_3, ... Ensuite l'atome excité (surtout s'il se trouve dans l'état métastable) peut pendant qu'il séjourne dans l'état excité subir un choc de première et de seconde espèce. Dans les deux alternatives il passera à d'autres états : au cas de collision de première espèce il se transportera sur un niveau plus élevé, au cas de collision de seconde espèce il passera dans un état inférieur

en cédant une partie de son énergie sans émission. La probabilité pour que l'atome subisse des chocs des deux espèces et déserte ainsi son état excité initial sera désignée par B. Enfin l'atome peut accomplir des transitions forcées vers le haut et vers le bas sous l'action du champ de radiation dans lequel il se trouve; la probabilité de ces transitions sera désignée par C.

Si on tient compte de tous les facteurs mentionnés, l'intensité de la raie s'exprimera évidemment ainsi :

$$J = A_1 \hbar\omega \frac{N}{A_1 + A_2 + \ldots + B + C}. \tag{109.1}$$

Considérant que la fraction représente le nombre moyen des atomes se trouvant en équilibre dans l'état supérieur

$$\frac{N}{A_1 + A_2 + \ldots + B + C} = n,$$

on peut recopier la formule (109.1) sous la forme

$$J = nA_1 \hbar\omega. \tag{109.2}$$

La formule (109.1) montre immédiatement qu e si à côté de la transition « interdite », par exemple quadrupolaire (probabilité A_1), *du même niveau supérieur* peut se réaliser également la transition « permise », c'est-à-dire dipolaire (probabilité A_2), alors $J \cong 0$. En effet, dans le cas concret de transitions quadrupolaires et dipolaires A_2 est plus grand que A_1 de 10^6 fois, c'est-à-dire $\frac{A_1}{A_1 + A_2 + \ldots} \cong 0$. Ainsi, la condition nécessaire pour l'apparition de la raie « interdite » est que le niveau supérieur soit métastable, de sorte que les probabilités A_2, A_3, ... doivent être au moins du même ordre de grandeur que A_1 ou inférieures à A_1. Ensuite, pour que les probabilités B et C soient suffisamment petites il faut que la densité de la matière et la densité de radiation dans l'objet lumineux soient suffisamment petites.

Dans la nature les conditions convenant à une telle situation sont réalisées dans les nébuleuses : la densité de la matière y est habituellement estimée égale à 10^{-18} g/cm^3. Si l'on admet que la température s'élève à 10 000° et qu'à chaque atome correspond un électron *libre*, le laps de temps séparant deux chocs est d'environ *de dix minutes*, tandis que l'intervalle de temps entre deux collisions dans le gaz est, dans des conditions normales, de l'ordre de 10^{-10} s. La densité de radiation dans les nébuleuses est également faible : même dans des nébuleuses planétaires les plus denses la radiation est de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-8} de celle de la surface solaire.

Si toutes les conditions indiquées sont remplies, c'est-à-dire si l'état supérieur est métastable et les probabilités B et C sont négligeables, alors pratiquement tous les atomes ayant atteint l'état métastable donné y séjourneront sans perturbations jusqu'à l'accomplissement de la « transition interdite ». L'intensité des raies « interdites » sera dans ce cas très grande. En effet, de la formule (109.1) il s'ensuit directement que si à partir de l'état métastable n'est possible qu'une seule transition ($A_1 \neq 0$, $A_2 = A_3 = \ldots = 0$), alors $J = N\hbar\omega$ et ne dépendra absolument pas de la probabilité de transition;

si, par contre, sont possibles plusieurs transitions (évidemment « interdites »), l'intensité totale $N\hbar\omega$ se répartira entre un nombre limité de termes de même ordre de grandeur.

Jusque-là on a laissé de côté N, nombre d'atomes ayant atteint l'état métastable donné. La discussion des conditions de la luminescence des nébuleuses montre que ces conditions favorisent l'excitation des atomes précisément jusqu'aux états métastables inférieurs. Voyons ces conditions.

Il est manifeste que pour la densité de la matière négligeable (10^{-18} g/cm^3) les nébuleuses ne contiendront pas en leur sein de sources lumineuses et devront s'exciter sous l'action de causes extérieures. Cette source peut être une certaine étoile voisine. Il s'est avéré que les nébuleuses se disposant près des étoiles plus froides que celles de type B I possèdent un spectre d'absorption coïncidant avec le spectre de l'étoile voisine. Cela montre que la luminescence dans ce cas est le résultat de la réflexion et de la dispersion par la matière de la nébuleuse de la lumière de l'étoile. Par contre, les nébuleuses se disposant près des étoiles plus chaudes que celles de type B I émettent un spectre d'émission. Les étoiles liées à ces nébuleuses dispensent dans ce cas une grande quantité d'énergie dans l'ultraviolet extrême. D'où l'éventualité du mécanisme suivant de luminescence des nébuleuses. L'absorption de l'ultraviolet extrême puisqu'il se trouve au-delà des limites des séries même des atomes tels que H et He implique une photoionisation des atomes. Au cours du processus inverse de recombinaison de l'électron libéré avec l'ion sera émis tout le spectre de l'atome donné.

Ce mécanisme direct ne tient pas, toutefois, la principale place dans la luminescence des nébuleuses. Cela découle du fait qu'outre les raies de l'hydrogène et de l'hélium dans le spectre des nébuleuses on ne rencontre pas de raies intenses dont l'origine aurait pu être attribuée à ce simple mécanisme. Un rôle plus important est joué par le mécanisme d'excitation indirecte des atomes. Ce mécanisme consiste dans ce que les électrons libérés au cours de la photoionisation provoquent la luminescence non pas par recombinaison avec des ions, mais par excitation des atomes et des ions jusqu'au niveau correspondant à la réserve d'énergie cinétique de ces électrons du fait de chocs de première espèce avec les atomes et les ions. Ensuite l'étude de la distribution de l'énergie entre les photoélectrons montre que la plupart d'entre eux doivent posséder une énergie inférieure à 10 eV. Ainsi donc, la plus grande partie de l'énergie de la lumière ultraviolette des étoiles absorbée par les nébuleuses doit se transformer en énergie cinétique des électrons inférieure à 10 eV. Ces électrons exciteront donc les atomes jusqu'aux niveaux se trouvant également au-dessous de 10 eV. Cette exigence est justement remplie par les niveaux métastables des atomes et des ions des éléments aussi fréquents dans l'Univers que l'oxygène. Ainsi, par exemple, dans le cas des ions O III les énergies d'excitation des états métastables ^1D et ^1S sont respectivement égales à 2,5 et 5,3 eV, alors que le potentiel d'excitation inférieur de l'état dans lequel sont possibles les transitions permises est égal à 36 eV. Des conditions analogues

se présentent également dans le cas des atomes O I, N I, etc. Il s'ensuit que l'excitation se produira avec la plus grande probabilité justement jusqu'aux états métastables inférieurs de sorte que les nombres N seront grands. Cela explique complètement la grande intensité des raies interdites des nébuleuses et des nouvelles étoiles ainsi que la faible intensité des raies autorisées.

§ 110. Théorie quantique des molécules simples

Jusque-là l'exposé était naturellement consacré à l'objectif principal du livre, aux éléments de la mécanique quantique et à son application à l'explication de la structure des atomes. Il est, toutefois, connu qu'au-delà de ces limites il existe un grand nombre de problèmes auxquels on ne peut répondre qu'en s'adressant à la théorie quantique. Ce sont les problèmes de la chimie et de la physique du corps solide, de la physique du noyau atomique. Pour ne donner dans ce paragraphe final qu'un seul exemple de solution par l'office de la mécanique quantique du problème par lui-même simple, mais ne se prêtant pas à la solution sur la base de la physique classique, examinons le problème des liaisons chimiques retenant les atomes dans les molécules simples.

Rappelons tout d'abord que sous l'angle de la nature des liaisons chimiques on distingue deux groupes de molécules. L'un des groupes se caractérise par le fait qu'avec la dissolution dans des solvants polaires (par exemple, dans de l'eau) les molécules se scindent en ions composants. Ces molécules sont appelées ioniques ou hétéropolaires. Le plus simple des exemples de ces molécules nous est fourni par la molécule NaCl. En gros, le schéma de formation de cette molécule est le suivant : dans l'atome Na il y a un électron de valence faiblement connecté, dans l'atome Cl il manque un électron pour la formation de l'enveloppe électronique stable de l'argon. Avec le rapprochement des deux atomes l'électron de Na est capturé par l'atome Cl et les ions formés Na^+ et Cl^{-1} sont retenus par les forces électrostatiques de Coulomb si la distance entre les atomes est suffisamment petite. Un calcul simple confirme ce schéma : l'énergie d'ionisation de Na est égale à 5,4 eV·mole^{-1}, l'affinité à l'électron de Cl est égale à 3,8 eV·mole^{-1}. Pour la formation des ions Na^+ et Cl^{-1} il faut donc $5{,}1-3{,}8=1{,}3$ eV. L'énergie nécessaire est prise aux dépens de l'interaction électrostatique de Coulomb. Elle est égale dans le cas considéré à $-\frac{e^2}{r}=-1{,}3$ eV ou, en passant des électrons-volts aux unités absolues, à $1{,}3=\frac{300}{r}$, d'où $r=11$ Å. Donc le transfert de l'électron de Na à Cl est possible quand la distance entre les atomes est égale ou inférieure à 11 Å. En réalité les dimensions de la molécule NaCl en équilibre sont de beaucoup inférieures à 11 Å. D'après des mesures précises effectuées par des méthodes indépendantes (analyse électronographique) elles sont de 2,5 Å. Utilisant la même méthode de calcul on trouve que pour cette distance l'énergie coulombienne est égale à 4,5 eV tandis que la chaleur de dissociation expérimentale

de la molécule NaCl est égale à 5,3 eV, c'est-à-dire ne diffère que de 15 % de la valeur obtenue par un calcul grossier *).

Le second groupe fondamental des molécules est celui des molécules homéopolaires ou covalentes. L'exemple le plus simple en est fourni par la molécule d'hydrogène H_2. Elle est composée de deux atomes identiques (d'où la dénomination de homéopolaire, homéo signifiant en grecque semblable) et ne se désintègre pas en des atomes de charges opposées : l'expérience montre que la molécule H_2 ne possède pas en fait de moment dipolaire. L'origine de la liaison chimique homéopolaire a longtemps constitué une énigme. Sur l'exemple de la molécule H_2 on montrera que cette énigme fut déchiffrée au moyen de la mécanique quantique.

Dès le début on fera une réserve importante. Quoique la liaison dans la molécule H_2 est due aux électrons, le système complet est composé de quatre particules, c'est-à-dire de deux protons et de deux électrons. Mais déjà intuitivement on devine que puisque la masse du proton est presque de 2000 fois plus grande que celle de l'électron, le mouvement du proton relativement au centre d'inertie est de beaucoup plus lent que le mouvement des électrons. On peut donc considérer les protons comme immobiles et n'étudier que le mouvement des seuls électrons. Cette approximation est dite adiabatique; elle fut étudiée en détail par M. Born et R. Oppenheimer et on ne s'arrêtera par suite plus aux problèmes qui s'y rapportent.

Soit un système de particules composé de Q noyaux et de N électrons. Désignons les masses, les charges et les coordonnées des particules de la façon suivante :

Particules	Masse	Charge	Coordonnées
Noyau a	M_a	$Z_a e$	$R_a(X_a, Y_a, Z_a)$, $a=1, 2, \ldots, Q$
Electron k	m	$-e$	$r_k(x_k, y_k, z_k)$, $k=1, 2, \ldots, N$

L'équation de Schrödinger dans ces notations prend la forme

$$\left.\begin{aligned} &\left\{-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{a=1}^{Q}\frac{\Delta_a}{M_a}-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{k=1}^{N}\Delta_k+V\right\}\psi=E\psi, \\ &V=\sum_{l<k}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_l-\mathbf{r}_k|}-\sum_{k,a}\frac{Z_a e^2}{|\mathbf{r}_k-\mathbf{R}_a|}+\sum_{a<b}\frac{Z_a Z_b e^2}{R_{a,b}}. \end{aligned}\right\} \qquad (110.1)$$

Notons maintenant qu'en vertu du théorème déjà mentionné de Born et Oppenheimer on peut étudier le mouvement des électrons en négligeant

*) Les problèmes se rapportant à la nature de la liaison chimique sont bien exposés dans : V. Kondratiev, *Structure des atomes et des molécules*, 1959 (en russe), M. Volkenstein, *Structure et propriétés physiques des molécules*. Ed. de l'Académie des Sciences, 1955 (en russe); E. Fermi, *Moleküle und Kristalle*, Leipzig, 1938.

le mouvement des noyaux et en considérant les coordonnées de ces derniers comme des paramètres. En accord avec ceci on a le droit de négliger dans l'équation (110.1) le terme décrivant l'énergie cinétique des noyaux. L'équation (110.1) prend alors la forme

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_k \Delta_k + V\right\}\psi_e = E(R)\psi_e. \qquad (110.2)$$

Les valeurs propres de cette équation portent le nom « d'énergie électronique »; elles sont fonction de la distance internucléaire R :

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_k \Delta_k + \sum_{l<k}\frac{e^2}{|r_l - r_k|} - \sum_{k,a}\frac{Z_a e^2}{|r_k - \mathbf{R}_a|} - \sum_{a<b}\frac{Z_a Z_b e^2}{R_{a,b}}\right\}\psi = E(R)\psi. \qquad (110.3)$$

Passons maintenant de cette équation générale de Schrödinger établie pour le cas de liaison covalente à la théorie quantique spéciale de la molécule d'hydrogène H_2. Cette théorie fut développée et publiée en 1927 par Heitler et London *). Le côté qualitatif de l'explication ne soulève pas de doutes. La coïncidence quantitative est de l'ordre de 10 %. Dans de nombreux travaux postérieurs le problème était résolu au moyen de méthodes mathématiques plus fines. Pour l'objectif posé l'exposé de la théorie simple de Heitler-London est grandement suffisant.

Dans leur théorie Heitler et London ont fait appel au calcul des perturbations. Examinons la fonction d'onde et l'hamiltonien de la molécule d'hydrogène.

Imaginons que deux atomes d'hydrogène a et b (fig. 85) se trouvent à une grande distance l'un de l'autre. Du point de vue classique pour le calcul

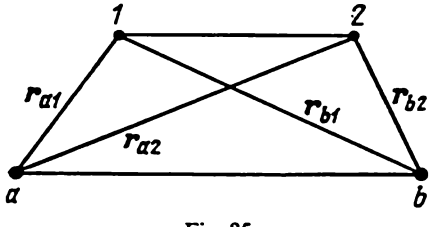


Fig. 85.

d'un tel système il suffit de prendre en compte que chacun des électrons de ces atomes est lié à « son » proton : l'électron *1* dont la position est caractérisée par le rayon vecteur $\mathbf{r}_1$ est lié au noyau a et l'électron *2* (rayon vecteur $\mathbf{r}_2$) au noyau b. La fonction d'onde d'un tel système peut être représentée par le produit

$$\psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2). \qquad (110.4)$$

*) Un excellent exposé vulgarisé de la théorie de Heitler-London est donné dans le livre de W. Heitler, *Elementary Wave Mechanics*, Oxford, 1944. Un exposé détaillé de la chimie quantique destiné au lecteur insuffisamment initié aux mathématiques et à la physique atomique est donné dans le livre de W. Kauzmann, *Quantum Chemistry. An Introduction*, New York, 1957.

Les fonctions d'ondes des électrons sont connues : ce sont les fonctions 1*s* de l'état normal de l'atome d'hydrogène :

$$\psi_a(\mathbf{r})=\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}e^{-r_a/a_0},$$
$$\psi_b(\mathbf{r})=\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}e^{-r_b/a_0}, \tag{110.5}$$

avec

$$r_a=|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|, \quad r_b=|\mathbf{r}-\mathbf{R}_b|, \quad a_0=\frac{\hbar^2}{me^2} \tag{110.6}$$

(voir tableau des notations à la p. 388).

Dans la formule (110.5) $\sqrt{1/\pi a_0^3}$ est le facteur normalisant :

$$\int \psi_a(r)^2\, d\tau=\int \psi_b(r)^2\, d\tau=1.$$

On avait admis que l'électron *1* se rapportait à l'atome *a* et l'électron *2* à l'atome *b*. Puisque, toutefois, les électrons sont indiscernables, on peut imaginer qu'ils ont subi une permutation *sans variation de l'énergie totale de la molécule*. Cela signifie que l'électron *1* peut se rapporter au proton *b* et l'électron *2* au proton *a*. La fonction d'onde du système sera donc maintenant

$$\psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)=\psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2). \tag{110.7}$$

Les fonctions $\psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ et $\psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ sont les fonctions électroniques de la molécule d'hydrogène à l'approximation d'ordre zéro. On doit donc examiner *les deux cas* (110.6) et (110.7) et comme dans les deux cas l'énergie, *par suite de l'indiscernabilité des électrons*, reste la même, on est en présence d'une double dégénérescence d'échange. La voie à suivre dans la solution du problème est analogue à la voie suivie dans la solution du problème de l'atome de l'hélium avec la seule différence essentielle qui, comme on le verra plus bas, joue dans le cas considéré un rôle décisif. Dans le cas de l'hélium on a *un seul* noyau de charge $+2e$ autour duquel gravitent deux électrons; dans le cas de la molécule d'hydrogène on a *deux noyaux* de charge totale également de $2e$ et deux électrons. Dans ce dernier cas les fonctions d'ondes de l'électron *1* [$\psi_a(\mathbf{r}_1)$ et $\psi_b(\mathbf{r}_1)$] et de l'électron *2* [$\psi_b(\mathbf{r}_2)$ et $\psi_a(\mathbf{r}_2)$] *ne sont pas orthogonales*, car les fonctions d'ondes ψ_a et ψ_b d'un même électron correspondent aux cas où cet électron « appartient » à des noyaux différents et non pas au même noyau comme dans le cas de l'hélium. L'intégrale

$$S=\int \psi_a(\mathbf{r})\psi_b(\mathbf{r})\, d\tau \tag{110.8}$$

appelée intégrale de recouvrement *n'est pas égale à zéro*.

La fonction d'onde complète dépend des coordonnées et des spins des électrons et puisque les spins et les coordonnées n'interagissent pas directe-

ment, la fonction d'onde complète est égale au produit des fonctions des coordonnées et de spins. Si donc la fonction d'onde complète est antisymétrique, comme l'exige le principe de Pauli, alors soit la fonction des coordonnées est symétrique et la fonction du spin doit être antisymétrique, soit, au contraire, la fonction des coordonnées est antisymétrique et alors celle du spin doit être symétrique. On examinera plus bas les deux cas mais maintenant notons en devançant quelque peu l'exposé que la courbe représentant la variation de l'énergie en fonction de la distance a un minimum bien déterminé, ce qui correspond à l'existence d'une molécule stable, au cas d'une fonction du spin antisymétrique, c'est-à-dire d'une fonction du spin égale à

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi^+(1)\varphi^-(2)-\varphi^-(1)\varphi^+(2)]. \tag{110.9}$$

C'est par ce cas qu'on commencera notre étude.

Ainsi on supposera que les spins des électrons sont antiparallèles (voir § 89). La partie de la fonction d'onde correspondant aux coordonnées doit être dans ce cas d'après ce qui a été dit symétrique dans la permutation des électrons. Cette exigence est remplie par la fonction

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)=C[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2)+\psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)]. \tag{110.10}$$

Le facteur normalisant C remplit la condition

$$\begin{aligned}1=C^2\int\{\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2)+\psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)\}^2\,d\tau_1\,d\tau_2=\\ =C^2\Big\{\psi_a(\mathbf{r}_1)^2\,d\tau_1\int\psi_b(\mathbf{r}_2)^2\,d\tau_2+\int\psi_b(\mathbf{r}_1)^2\,d\tau_1\int\psi_a(\mathbf{r}_2)^2\,d\tau_2+\\ +2\int\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_1)\,d\tau_1\int\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_2)\,d\tau_2\Big\}=\\ =C^2\Big\{2+2\int\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_1)\,d\tau_1\int\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_2)\,d\tau_2\Big\}=C^2\{2+2S^2\},\end{aligned} \tag{110.11}$$

où

$$S=\int\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_1)\,d\tau_1=\int\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_2)\,d\tau_2.$$

Les intégrales S ne sont pas nulles par suite de la non-orthogonalité des fonctions propres et sont égales l'une à l'autre, car dans le changement de variables d'intégration la valeur de l'intégrale ne varie pas. Ainsi donc,

$$1=2C^2(1+S^2),$$

de sorte que

$$C=\frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}}, \tag{110.12}$$

c'est-à-dire ce n'est que dans le cas limite d'une distance infiniment grande entre les atomes que $C=1/\sqrt{2}$. Pour une distance finie C est exprimé par la formule (110.12); la fonction (110.10) est une fonction exacte à l'approxima-

tion d'ordre zéro quand on ne tient pas compte de l'interaction entre les deux atomes de l'hydrogène.

L'hamiltonien *) du système de deux atomes d'hydrogène est égal à

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_2 + V, \tag{110.13}$$

où V est l'énergie potentielle de la forme

$$V = -\frac{e^2}{r_{a_1}} - \frac{e^2}{r_{b_1}} - \frac{e^2}{r_{a_2}} - \frac{e^2}{r_{b_2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R}. \tag{110.14}$$

Les termes positifs correspondent à la répulsion des électrons (e^2/r_{12}) et de protons (e^2/R) de même charge. La valeur zéro de l'énergie potentielle est dans ce cas choisie de la sorte qu'elle devienne nulle quand les quatre particules (deux électrons et deux protons) se trouvent à une distance infinie l'une de l'autre. Ensuite $r_{a_1} \equiv |\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_a|$ correspondent à la distance entre l'électron *1* et le proton *a*, $r_{b_1} \equiv |\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_b|$ à la distance entre l'électron *2* et le proton *b*, $R \equiv R_a - R_b$ à la distance entre les protons.

Dans la théorie de Heitler-London l'énergie de la molécule d'hydrogène se calcule en première approximation comme la valeur moyenne de l'hamiltonien (110.13) dans l'état aux fonctions de l'approximation d'ordre zéro (110.10)

$$E = \int\int \psi \mathcal{H} \psi \, d\tau_1 \, d\tau_2. \tag{110.15}$$

Evaluons cette intégrale de la façon suivante. Portant dans la seconde fonction ψ son expression explicite (110.10) avec le facteur normalisant (110.12) on obtient

$$E = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} \int\int \psi \mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_2) \, d\tau_1 \, d\tau_2 + \\ + \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} \int\int \psi \mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_2) \, d\tau_1 \, d\tau_2. \tag{110.16}$$

Il est facile de voir que la seconde intégrale est égale à la première, car elles ne diffèrent que par les variables d'intégration. Substituant maintenant dans (110.16) à la première fonction ψ son expression explicite (110.10) avec le même facteur normalisant (110.12) on obtient

$$E = \frac{1}{1+S^2} \int\int \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) \mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) \, d\tau_1 \, d\tau_2 + \\ + \frac{1}{1+S^2} \int\int \psi_b(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_2) \mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) \, d\tau_1 \, d\tau_2. \tag{110.17}$$

*) Pour éviter la confusion avec la formule chimique de l'hydrogène atomique H on désignera l'hamiltonien dans ce paragraphe par la lettre manuscrite $\mathcal{H}$.

L'opérateur $\mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, tenant compte des expressions (110.13) et (110.14), peut être représenté sous forme explicite de la façon suivante :

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1-\frac{e^2}{r_{a_1}}\right)+\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2-\frac{e^2}{r_{b_2}}\right)+U, \qquad (110.18)$$

$$U=\frac{e^2}{r_{12}}-\frac{e^2}{r_{b_1}}-\frac{e^2}{r_{a_2}}+\frac{e^2}{R}. \qquad (110.19)$$

Si maintenant on tient compte de ce que la première et la seconde parenthèse dans la formule (110.18) constituent les premiers membres de l'équation de Schrödinger de l'électron libre, la première quand il est rapporté au proton a et la seconde quand il est rapporté au proton b, on peut alors écrire

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1-\frac{e^2}{r_{a_1}}\right)\varphi_a(\mathbf{r}_1)=E_0\varphi_a(\mathbf{r}_1), \qquad (110.20)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2-\frac{e^2}{r_{b_2}}\right)\varphi_b(\mathbf{r}_2)=E_0\varphi_b(\mathbf{r}_2). \qquad (110.21)$$

E_0 est ici évidemment l'énergie de l'électron dans l'état normal de l'atome d'hydrogène, c'est-à-dire 13,6 eV. Les formules (110.20) et (110.21) montrent que quand les atomes d'hydrogène se trouvent à une distance infiniment grande l'un de l'autre, l'énergie du système est tout simplement égale à $2E_0$.

Voyons maintenant le cas où les atomes se trouvent à des distances finies l'un de l'autre. Dans ce cas l'énergie potentielle U de la formule (110.19) est différente de zéro.

Pour calculer l'énergie (110.15) dans ce cas introduisons deux intégrales

$$J=\int\int \varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2)U\varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2)\,d\tau_1\,d\tau_2=$$

$$=\int\int \varphi_b(\mathbf{r}_1)\varphi_a(\mathbf{r}_2)U\varphi_b(\mathbf{r}_1)\varphi_a(\mathbf{r}_2)\,d\tau_1\,d\tau_2, \qquad (110.22)$$

$$K=\int\int \varphi_b(\mathbf{r}_1)\varphi_a(\mathbf{r}_2)U\varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2)\,d\tau_1\,d\tau_2. \qquad (110.23)$$

Voyons ces intégrales. Notons avant tout que par suite de la structure de l'opérateur U [formule (110.19)], on y tient compte de l'interaction des électrons entre eux (distance r_{12}), de l'interaction des protons entre eux (distance R) et enfin de l'interaction des électrons avec les protons (distances r_{b_1} et r_{a_2}).

L'intégrale J n'est autre chose que la valeur moyenne de l'énergie d'interaction électrostatique de Coulomb entre les électrons, entre les protons de même que des électrons se trouvant à l'approximation d'ordre zéro dans les états φ_a et φ_b avec les protons b et a respectivement (interaction de l'électron avec le proton « étranger »). On y tient compte des deux cas : l'électron *1* dans l'état non excité appartient au proton a et l'électron *2* au

proton b et inversement : si les atomes sont éloignés l'un de l'autre, avec le proton a est lié l'électron *2* et avec le proton b, l'électron *1*. Cette intégrale est analogue à l'énergie moyenne de l'interaction électrostatique du problème de l'atome de l'hélium (§ 88). L'intégrale J peut être appelée coulombienne.

L'interprétation de l'intégrale K n'est pas aussi simple. Elle peut être considérée comme une énergie moyenne de l'interaction coulombienne au cas où l'électron *1* est en même temps partiellement lié au noyau a et partiellement au noyau b; par suite de l'indiscernabilité des électrons il en est de même pour l'électron *2* respectivement lié partiellement au noyau b et partiellement au noyau a. Les électrons, pour ainsi dire, changent de place (voir § 88) et, par suite, l'intégrale K est appelée intégrale d'échange. Il semble évident que les intégrales J et K sont des fonctions des distances entre les protons.

Tenant compte des relations (110.20), (110.21), (110.22) et (110.23) l'expression de l'énergie électronique de la molécule d'hydrogène (110.17) peut être récrite sous la forme

$$E(R)=2E_0+\frac{J+K}{1+S^2}. \tag{110.24}$$

La courbe de variation de l'énergie électronique de la molécule H_2 en fonction de la distance entre les protons, calculée selon la formule (110.24), présente un minimum (fig. 86) pour une distance déterminée R_0 entre les noyaux. A mesure que les atomes se rapprochent l'énergie électronique totale diminue d'abord par rapport à la somme des énergies électroniques des atomes n'interagissant pas entre eux, puis augmente brusquement. Cela signifie que dans le cas considéré il se forme un système stable de deux atomes d'hydrogène liés ensemble, la molécule H_2.

En remettant la vérification expérimentale de ce résultat à plus tard voyons le second des deux cas mentionnés, à savoir le cas de la fonction du spin symétrique et conséquemment de la fonction coordonnée antisymétrique. Supposons donc que les spins des électrons sont parallèles, c'est-à-dire que le spin total de la molécule est égal à l'unité. A ce cas correspondent trois fonctions du spin (voir § 89)

$$\varphi^+(1)\varphi^+(2),$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi^+(1)\,\varphi^-(2)+\varphi^-(1)\,\varphi^+(2)],$$

$$\varphi^-(1)\varphi^-(2).$$

Ainsi l'état considéré de la molécule décrite doit être un triplet. La fonction propre correspondant à la formule (110.10) avec le facteur normalisant correspondant à (110.12) est :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)=\frac{1}{\sqrt{1-S^2}}[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2)-\psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)]. \tag{110.25}$$

L'énergie calculée à l'aide de cette formule est égale à

$$E=2E_0+\frac{J-K}{1-S^2}. \qquad (110.26)$$

Les valeurs des grandeurs figurant dans cette formule sont celles de la formule (110.24).

La courbe de variation de l'énergie en fonction de la distance, correspondant à la formule (110.26), n'a pas de minimum. Cela signifie que la molécule d'hydrogène dans l'état triplet est instable. Autrement dit, la molécule acquérant cet état se décompose, les atomes d'hydrogène se dispersant avec une énergie cinétique correspondante.

Procédons maintenant à la vérification expérimentale de la théorie de Heitler et de London. Dans ce dessein il est commode d'utiliser la formule dite de Morse. Morse montra que si on exprime l'énergie potentielle électronique par la formule

$$U(R-R_e)=D_e[1-e^{-\beta(R-R_e)}]^2, \qquad (110.27)$$

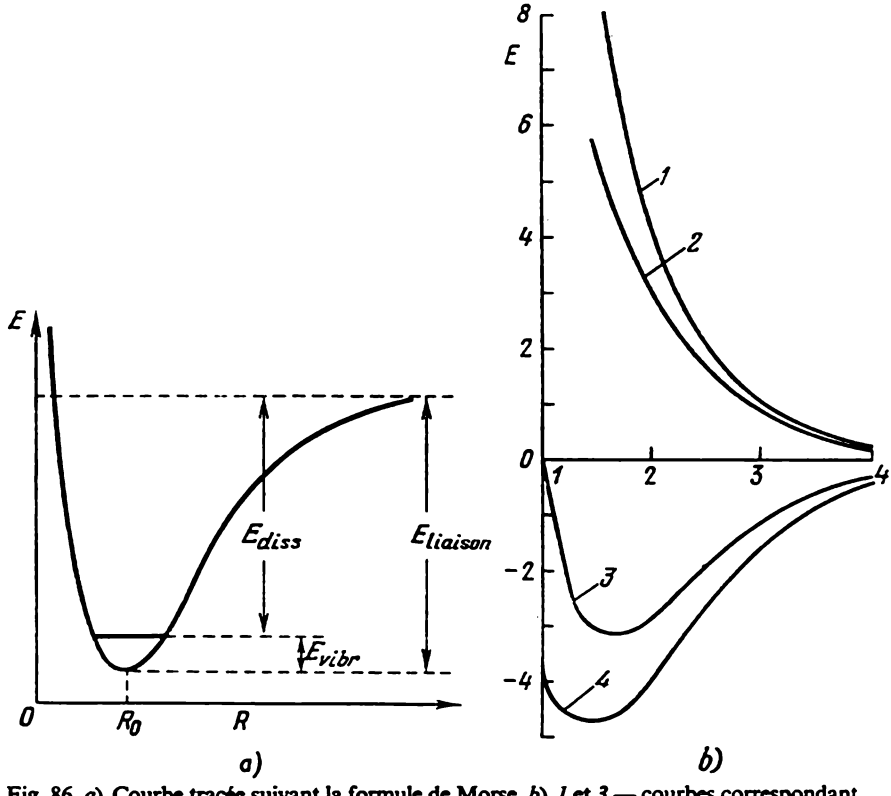


Fig. 86. *a*) Courbe tracée suivant la formule de Morse. *b*) *1* et *3* — courbes correspondant respectivement aux états triplet et singulet et construites suivant les formules de Heitler-London; *2* et *4* — les mêmes courbes construites suivant la formule de Morse

où D_e est la chaleur de dissociation comptée à partir du minimum de l'énergie et β une certaine constante (dépendant en outre de ω, pulsation des vibrations des noyaux), alors l'équation de Schrödinger des niveaux de vibration aura une solution rigoureuse *). Sur la figure 86, *a* est représentée la courbe de potentiel construite suivant la formule de Morse. L'énergie portée en ordonnées est exprimée en cm^{-1}, notons qu'en unités atomiques 1 cm^{-1}= =1,2397 eV. Sur la figure 86, *b*, à titre de comparaison, sont données les courbes théoriques construites suivant la formule de Morse pour des états triplet et singulet et les courbes tracées suivant les formules de la théorie de Heitler-London. On voit qu'il y a coïncidence semi-quantitative témoignant de la justesse des bases de la théorie de Heitler-London (H-L) mais devant être précisée. En particulier, pour l'énergie de liaison, d'après les données empiriques, on obtient 4,74 eV, d'après la théorie H-L, 3,17 eV; pour R_0, d'après les données empiriques, on a 0,7417 Å, d'après H-L 0,88 Å; la constante β de la formule de Morse est égale d'après les calculs à 1,843 Å, la pulsation ω d'après la formule de Morse à 4395 cm^{-1}, d'après la théorie H-L $\omega=4400$ cm^{-1}. Le calcul précis de la molécule H_2 par des méthodes d'évaluation plus fines que le simple calcul des perturbations est donné dans de nombreux ouvrages. Pour s'initier au développement de la théorie de la liaison chimique on recommande à ceux qui s'y intéresseront de se référer aux monographies spéciales consacrées à la chimie quantique. Notons, en conclusion, que la théorie de Heitler-London ne se limite pas à l'explication de la nature de la liaison chimique : de l'énergie et du rayon de la molécule dans l'état normal, mais fournit également la réponse à la question de l'origine des autres propriétés de la molécule, par exemple, de l'étonnante propriété de saturation, autrement dit répond pourquoi deux atomes d'hydrogène en se réunissant donnent une molécule stable, tandis qu'un troisième atome ne peut s'y joindre. Au cas des molécules plus complexes que les molécules diatomiques la théorie quantique moderne fournit des réponses qualitatives plausibles et quelquefois même des réponses semi-quantitatives. En qualité d'exemple on peut citer l'explication du fait que dans la molécule du méthane CH_4 les atomes d'hydrogène se disposent aux sommets d'un tétraèdre et non pas aux sommets du carré par exemple; la théorie des hydrocarbures aromatiques si importants du point de vue théorique et pratique (benzène et série d'hydrocarbures polycycliques et hétérocycliques) ainsi que beaucoup d'autres. De nombreux problèmes aussi fascinants qu'importants de la chimie quantique sont traités dans des monographies et des livres d'enseignement auxquels nous renvoyons les lecteurs qui s'y intéresseront.

*) Voir G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, New York, 1939. La formule de Morse a été trouvée empiriquement, mais est utilisée avec profit pour la construction de diagrammes de potentiel.

I. QUELQUES INTÉGRALES UTILES

1. Les intégrales de la forme

$$I_{2k}=\int_0^{\infty} x^{2k}e^{-\alpha x^2}\,dx$$

pour tout k entier se calculent facilement par dérivation par rapport au paramètre. En effet, l'intégrale I_0 est connue :

$$I_0=\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2}\,dx=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

En dérivant successivement par rapport au paramètre α on obtient

$$-\frac{dI_0}{d\alpha}=\int_0^{\infty} x^2e^{-\alpha x^2}\,dx=\frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}=I_2,$$

$$-\frac{dI_2}{d\alpha}=\int_0^{\infty} x^4e^{-\alpha x^2}\,dx=\frac{3}{8}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^5}}=I_4,$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$I_{2k}=\frac{1\cdot3\cdot5\cdot\ldots\cdot(2k-1)}{2^{k+1}}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2k+1}}}. \qquad (I.1)$$

2. L'intégrale

$$I_k=\int_0^{\infty} x^ke^{-\alpha x}\,dx$$

se calcule aussi facilement en dérivant par rapport au paramètre. Le calcul direct donne avant tout

$$I_0=\int_0^{\infty} e^{-\alpha x}\,dx=\frac{1}{2\alpha}.$$

Ensuite en dérivant par rapport au paramètre α on trouve

$$-\frac{dI_0}{d\alpha}=\int_0^{\infty} xe^{-\alpha x}\,dx=\frac{1}{2\alpha^2}=I_1,$$

$$-\frac{dI_1}{d\alpha}=\int_0^{\infty} x^2e^{-\alpha x}\,dx=\frac{1}{\alpha^3}=I_2,$$

$$-\frac{dI_2}{d\alpha}=\int_0^{\infty} x^2e^{-\alpha x}\,dx=\frac{1\cdot2\cdot3}{2\alpha^4}=I_3,$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$I_k=\frac{1\cdot2\cdot3\ldots k}{2\alpha^{k+1}}\equiv\frac{k!}{2\alpha^{k+1}}. \qquad \text{(I.2)}$$

II. ÉNERGIE D'INTERACTION ÉLECTROSTATIQUE DE DEUX CHARGES

Dans la solution du problème de l'atome d'hélium dans l'état normal (§ 86) on s'est heurté à l'intégrale sextuple qu'on peut écrire de façon abrégée sous la forme

$$I=\int\int \frac{e^{-\varrho_1}e^{-\varrho_2}}{\varrho_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2, \tag{II.1}$$

où

$$d\tau_1=\varrho_1^2\,d\varrho_1\sin\vartheta_1\,d\vartheta_1\,d\varphi_1,$$

$$d\tau_2=\varrho_2^2\,d\varrho_2\sin\vartheta_2\,d\vartheta_2\,d\varphi_2.$$

Pour calculer (II.1) notons qu'on aboutit à la même intégrale en calculant l'énergie d'interaction de deux charges sphériques symétriques de densité $e^{-\varrho_1}$ et $e^{-\varrho_2}$. Pour obtenir une image parlante du calcul de l'intégrale on fournira justement la solution de ce problème.

La voie à suivre dans cette solution est la suivante : cherchons d'abord l'expression du potentiel créé par la première charge, pour cela intégrons sur $d\tau_1$ puis cherchons l'énergie de la seconde charge dans le champ de la première, ce qui nous donne l'intégrale (II.1).

Commençons donc par le calcul du potentiel de la première charge et auparavant intégrons suivant les angles ϑ_1 et φ_1, c'est-à-dire cherchons l'intégrale

$$e^{-\varrho_1}\varrho_1^2\,d\varrho_1\int_0^{2\pi}d\varphi_1\int_0^{\pi}\frac{\sin\vartheta_1\,d\vartheta_1}{\varrho_{12}}, \tag{II.2}$$

on obtient ainsi l'expression du potentiel créé par la couche sphérique de la première charge de rayons ϱ_1 et $\varrho_1+d\varrho_1$ au point A où se trouve l'élément de la seconde charge $e^{-\varrho_2}d\tau_2$ distant de ϱ du centre de symétrie O de la première charge (fig. 87).

La distance ϱ_{12} est fonction de ϑ_1 et, comme il se dégage du dessin, est égale à

$$\varrho_{12}=\sqrt{\varrho^2+\varrho_1^2-2\varrho\varrho_1\cos\vartheta_1}.$$

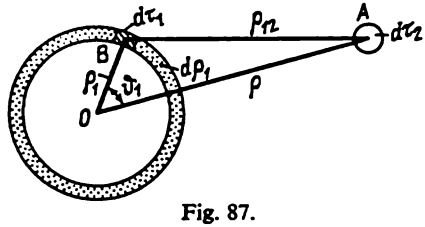


Fig. 87.

Ainsi donc,

$$e^{-\varrho_1}\varrho_1^2\,d\varrho_1\int_0^{2\pi}d\varphi_1\int_0^{\pi}\frac{\sin\vartheta_1\,d\vartheta_1}{\varrho_{12}}=2\pi e^{-\varrho_1}\varrho_1^2\,d\varrho_1\int_0^{\pi}\frac{\sin\vartheta_1\,d\vartheta_1}{\sqrt{\varrho^2+\varrho_1^2-2\varrho\varrho_1\cos\vartheta_1}}\,.$$

Pour le calcul de l'intégrale restante en ϑ effectuons la substitution :

$$\varrho^2+\varrho_1^2-2\varrho\varrho_1\cos\vartheta_1=z^2,$$

$$\sin\vartheta_1\,d\vartheta_1=\frac{1}{\varrho\varrho_1}\,z\,dz.$$

Maintenant l'intégrale s'évalue facilement :

$$\int_0^{\pi}\frac{\sin\vartheta_1\,d\vartheta_1}{\sqrt{\varrho^2+\varrho_1^2-2\varrho\varrho_1\cos\vartheta_1}}=\frac{1}{\varrho\varrho_1}\left(\sqrt{\varrho^2+\varrho_1^2+2\varrho\varrho_1}-\sqrt{\varrho^2+\varrho_1^2+2\varrho\varrho_1}\right).$$

La seconde racine doit être choisie de sorte que l'expression sous le radical soit positive. On obtient donc

a) pour $\varrho>\varrho_1$ $\sqrt{\varrho^2+\varrho_1^2-2\varrho\varrho_1}=\varrho-\varrho_1$,

b) pour $\varrho<\varrho_1$ $\sqrt{\varrho^2+\varrho_1^2-2\varrho\varrho_1}=\varrho_1-\varrho$.

De sorte que

$$\int_0^{\pi}\frac{\sin\vartheta_1\,d\vartheta_1}{\varrho_{12}}=\begin{cases}2/\varrho & \text{pour a)}\\ 2/\varrho_1 & \text{pour b)}\end{cases}\qquad\text{(II.3)}$$

et respectivement

$$2\pi e^{-\varrho_1}\varrho_1^2\,d\varrho_1\int_0^{\pi}\frac{\sin\vartheta_1\,d\vartheta_1}{\varrho_{12}}=4\pi\frac{e^{-\varrho_1}\varrho_1^2\,d\varrho_1}{\varrho}\quad\text{[pour a)]},$$

$$2\pi e^{-\varrho_1}\varrho_1^2\,d\varrho_1\int_0^{\pi}\frac{\sin\vartheta_1\,d\vartheta_1}{\varrho_{12}}=4\pi e^{-\varrho_1}\,d\varrho_1\quad\text{[pour b)]}.$$

Dans l'intégration sur ϱ il faut évidemment tenir compte des deux cas. Effectuons cette dernière intégration :

$$V(\varrho)=\int_0^{\infty}\frac{e^{-\alpha_1}\,d\tau_1}{\varrho_{12}}=4\pi\int_0^{\varrho}\frac{e^{-\alpha_1}\varrho_1^2\,d\varrho_1}{\varrho}+4\pi\int_0^{\infty}e^{-\alpha_1}\varrho_1\,d\varrho_1.$$

Les deux intégrales s'obtiennent facilement en intégrant par parties. On trouve finalement

$$V(\varrho)=\frac{4\pi}{\varrho}[2-e^{-\varrho}(\varrho+2)]. \tag{II.4}$$

L'intégrale cherchée (II.1) sera maintenant égale à

$$I=\int V(\varrho_2)e^{-\alpha_2}\,d\tau_2\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}V(\varrho_2)e^{-\alpha_2}\varrho_2^2\,d\varrho_2\sin\vartheta_2\,d\vartheta_2\,d\varphi_2=$$

$$=4\pi\int_0^{\infty}\frac{4\pi}{\varrho_2}e^{-\alpha_2}[2-e^{-\alpha_2}(\varrho_2+2)]\varrho_2^2\,d\varrho_2=20\pi^2. \tag{II.5}$$

III. RADIATION DIPOLAIRE ET QUADRUPOLAIRE

Pour le calcul du champ de radiation électromagnétique il faut connaître les potentiels scalaire φ et vectoriel A. Les intensités du champ s'obtiennent alors par les formules (voir t. I, § 62)

$$\mathcal{E}=-\operatorname{grad}\varphi-\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathcal{H}=\operatorname{rot}\mathbf{A}. \tag{III.1}$$

Les potentiels φ et A sont, comme on le sait *), égaux à

$$\varphi=\int\frac{\varrho}{r'}\,d\tau, \quad \mathbf{A}=\frac{1}{c}\int\frac{\varrho\mathbf{v}}{r'}\,d\tau, \tag{III.2}$$

où r' est la distance du point P (fig. 88) de coordonnées X, Y, Z au moment t jusqu'à l'élément de volume Q de coordonnées x, y, z au moment retardé

$$t'=t-\frac{r'}{c}.$$

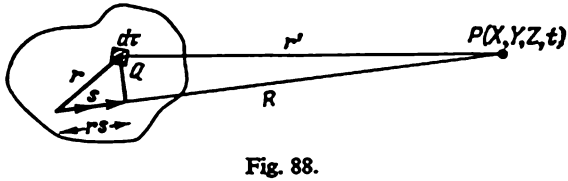


Fig. 88.

Au lieu de la densité de charge ϱ et de la densité de courant $\varrho\mathbf{v}=\mathbf{j}$ substituons leurs expressions dépendant du temps en admettant que les oscillations s'effectuent conformément à la loi sinusoïdale

$$\varrho=\varrho_0 e^{-i2\pi\nu t'}, \quad \mathbf{j}=\mathbf{j}_0 e^{-i2\pi\nu t'}. \tag{III.3}$$

Soit O l'origine des coordonnées choisie à l'intérieur du nuage de la charge. La distance de O jusqu'au point d'observation P est R; la distance de O

*) Voir, par exemple, Abragam-Becker, *Theorie der Elektrizität*, Bd. 1.

jusqu'à l'élément de volume Q est supposée être $\mathbf{r}$, le vecteur unité dirigé vers P est appelé $\mathbf{s}$. Alors admettant que $R \to \infty$ on a

$$r' = R - \mathbf{rs}, \tag{III.4}$$

et par suite

$$t' = t - \frac{r'}{c} = t - \frac{R}{c} + \frac{\mathbf{rs}}{c}. \tag{III.5}$$

Portons (III.3), (III.4) et (III.5) dans (III.2). Dans ce cas le dénominateur $1/r'$ peut être remplacé avec une précision suffisante par $1/R$, car en développant $1/r'$ en puissances négatives de R

$$\frac{1}{r'} = \frac{1}{R} + \frac{\alpha}{R^2} + \frac{\beta}{R^3} + \dots$$

Si $R \to \infty$ on peut négliger tous les termes sauf le premier. Considérant ensuite qu'en vertu de (III.5)

$$e^{-i2\pi\nu t'} = e^{i2\pi\nu\left(t - \frac{R}{c}\right)} e^{-i\frac{2\pi\nu}{c}\mathbf{rs}}$$

on trouve

$$\varphi = \frac{e^{-2\pi\nu\left(t - \frac{R}{c}\right)}}{R} \int \varrho e^{-i\frac{2\pi\nu}{c}\mathbf{rs}}\, d\tau, \tag{III.6}$$

$$\mathbf{A} = \frac{e^{-i2\pi\nu\left(t - \frac{R}{c}\right)}}{R} \int \frac{\mathbf{j}}{c} e^{i\frac{2\pi\nu}{c}\mathbf{rs}}\, d\tau. \tag{III.7}$$

Notons maintenant que le retard est dû dans (III.5) au terme $\frac{\mathbf{rs}}{c}$ et respectivement dans (III.6) et (III.7) au facteur exponentiel $e^{-i\frac{2\pi\nu}{c}} = e^{-i\frac{2\pi}{\lambda}\mathbf{rs}}$. Il est évident que si

$$\frac{2\pi r}{\lambda} \ll 1, \tag{III.8}$$

le facteur exponentiel dans (III.6) et (III.7) peut être posé égal à l'unité et on obtient

$$\varphi = \frac{e^{-i2\pi\nu\left(t - \frac{R}{c}\right)}}{R} \int \varrho\, d\tau, \tag{III.6'}$$

$$\mathbf{A} = \frac{e^{-i2\pi\nu\left(t - \frac{R}{c}\right)}}{R} \int \frac{\mathbf{j}}{c}\, d\tau. \tag{III.7'}$$

Ce sont les potentiels du problème de radiation du dipôle électrique (dipôle de Hertz)*). La condition (III.8) est remplie au cas de radiations des atomes

*) Voir Abragam-Becker, *Theorie der Elektrizität*, Bd. 1.

dans la partie optique du spectre. En effet, les dimensions de l'atome sont de l'ordre de 10^{-8} cm et la longueur d'onde correspondant à la partie optique du spectre est de l'ordre de 10^{-5} cm. Par suite,

$$\frac{2\pi r}{\lambda} \sim 10^{-3},$$

c'est-à-dire la condition (III.8) est remplie. Ainsi donc, dans le problème de l'émission lumineuse dans la partie optique du spectre l'objet rayonnant (atome) peut en général être considéré comme un dipôle électrique.

Toutefois, dans le cas général r peut être comparable à λ et par suite le facteur exponentiel du retard ne peut pas être posé égal à l'unité. Pour obtenir les intensités du champ $\mathcal{E}$ et $\mathcal{H}$ à partir des potentiels (III.6) et (III.7) il faut dériver les potentiels suivant les coordonnées et par rapport au temps du point d'observation $P(X, Y, Z, t)$. Dans la dérivation en coordonnées le facteur exponentiel

$$e^{-i\frac{2\pi\nu}{c}rs}$$

peut être considéré comme constant. En effet, les composantes du vecteur unité s sont $\frac{X}{R}, \frac{Y}{R}, \frac{Z}{R}$, de sorte que

$$e^{-i\frac{2\pi\nu}{c}rs} = e^{-i\frac{2\pi\nu}{c}\frac{xX+yY+zZ}{R}},$$

$$R = \sqrt{X^2+Y^2+Z^2}.$$

Dans la dérivation de l'exposant en X, Y, Z figurent les puissances de R^{-1} qu'on peut négliger, car $R \to \infty$. Pour la même raison dans la dérivation du facteur devant l'intégrale le dénominateur R peut être considéré comme constant. Bref, dans le calcul de $\mathcal{E}$ et $\mathcal{H}$ d'après la formule (III.1) il ne faut dériver que le facteur exponentiel devant l'intégrale

$$e^{-i2\pi\nu\left(t-\frac{R}{c}\right)}.$$

On obtient finalement

$$\mathcal{E} = -i\frac{2\pi\nu}{c}\cdot\frac{e^{-i2\pi\nu\left(t-\frac{R}{c}\right)}}{R}\int\left(\varrho\mathbf{s}-\frac{\mathbf{j}}{c}\right)e^{-i\frac{2\pi\nu}{c}rs}\,d\tau, \qquad \text{(III.9)}$$

$$\mathcal{H} = -i\frac{2\pi\nu}{c}\cdot\frac{e^{-i2\pi\nu\left(t-\frac{R}{c}\right)}}{R}\int\frac{\mathbf{j}}{c}e^{-i\frac{2\pi\nu}{c}rs}\,d\tau. \qquad \text{(III.10)}$$

On peut montrer en utilisant ces formules que $\mathcal{E}$ et $\mathcal{H}$ sont égaux l'un à l'autre en valeur absolue, mutuellement perpendiculaires et perpendiculaires au vecteur unité de la direction de l'onde s. Par suite de l'égalité $|\mathcal{E}| = |\mathcal{H}|$ le vecteur Oumov-Poynting

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi}(\mathcal{E}\times\mathcal{H})$$

est proportionnel en grandeur à $\mathcal{E}^2$ de sorte que dans les raisonnements ultérieurs il suffit de ne prendre en compte que $\mathcal{E}$.

Notons maintenant que $\frac{2\pi\nu}{c}\mathbf{s}=\frac{2\pi}{\lambda}\mathbf{s}$ n'est autre chose que le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ et le facteur exponentiel de retard sous le signe d'intégration peut être écrit sous la forme

$$e^{-i\mathbf{kr}}.$$

Connaissant les intensités du champ (III.9) et (III.10) on peut calculer le vecteur Oumov-Poynting (voir t. I, § 64) et, ensuite, en intégrant suivant les angles, l'intensité de radiation totale. Cependant il est impossible de se représenter par cette voie les propriétés du champ de radiation. Pour y parvenir il faut développer le facteur de retard dans $e^{-i\mathbf{kr}}$ en série entière

$$e^{-i\mathbf{kr}}=1-i\mathbf{kr}+\frac{1}{2}(i\mathbf{kr})^2+\ldots$$

Dans ce cas le vecteur-potentiel et l'intensité se présentent sous la forme de séries

$$\mathbf{A}=\mathbf{A}_1+\mathbf{A}_2+\mathbf{A}_3+\ldots,$$
$$\mathcal{E}=\mathcal{E}_1+\mathcal{E}_2+\mathcal{E}_3+\ldots$$

Admettant que $\mathbf{A}=\mathbf{A}_1$, $\mathcal{E}=\mathcal{E}_1$ et négligeant les termes suivants on obtient une radiation dipolaire, car le premier terme du développement du vecteur-potentiel correspond au cas examiné au début de $e^{i\mathbf{kr}}\sim 1$. Les propriétés du second terme $\mathbf{A}_2$ et respectivement de $\mathcal{E}_2$ sont beaucoup plus compliquées. Les calculs montrent que ce terme constitue un tenseur de second rang qui se décompose en des parties symétrique et antisymétrique. La partie symétrique constitue la radiation du quadrupôle électrique, la partie antisymétrique, la radiation du dipôle magnétique. Le troisième terme $\mathbf{A}_3$ (et respectivement $\mathcal{E}_3$) constitue un complexe de radiation formé de l'octupôle électrique et du quadrupôle magnétique. Bref, les termes successifs correspondent à la radiation de systèmes électriques 2^1 (dipôle), 2^2 (quadrupôle), 2^3 (octupôle) et en général de 2^n pôles ou de systèmes magnétiques aux exposants inférieurs d'une unité. Comme les termes successifs de la série diffèrent du facteur $i\mathbf{kr}$, les intensités de radiation des multipôles successifs diffèrent du facteur $(\mathbf{kr})^2=\left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right)^2$. Dans le cas de radiation dans la partie optique $\frac{2\pi r}{\lambda}\sim 10^{-3}$ et par suite l'intensité de la radiation quadrupolaire doit être d'environ 10^6 fois inférieure à l'intensité de la radiation dipolaire.

Les diagrammes polaires de la distribution de l'intensité en direction diffèrent grandement l'un de l'autre pour les divers multipôles. Ainsi, par exemple, l'intensité de radiation du dipôle électrique a un maximum pour les angles $\pi/2$ et $3\pi/2$ par rapport à la direction des oscillations; l'intensité de radiation d'un quadrupôle a un maximum dans les directions $\pi/4$, $3\pi/4$, tandis que dans la direction $\pi/2$ son intensité est nulle, etc.

INDEX

Algèbre matricielle 110 à 113
— des opérateurs linéaires de l'espace euclidien 118, 119
— vectorielle 100
Analogie de l'équation de HAMILTON-JACOBI à l'équation de SCHRÖDINGER 73
Approximation quasi classique 168
AUGER, effet 376
AVOGADRO, nombre d' 7
Axiomes de la mécanique quantique 132 à 134, 137, 141

BALMER, formule de 8
BARNETT, expérience de 258
Barrière rectangulaire unidimensionnelle 157 à 159
Base de l'espace à n dimensions 104
— orthonormée, condition de complétude 118
— — dans l'espace euclidien à n dimensions 107
Bases orthonormées adaptées 116
BOHR, magnéton de 244
BRAGG-WULFF, formule de 17

Calcul des probabilités des valeurs des grandeurs mécaniques 53
Champ magnétique du mouvement orbital de l'électron 274
Charge de l'électron 7
Chocs de première espèce 363
— de seconde espèce 363
— — —, résonance 370
Commutation de L^2 et L_x, L_y, L_z 178
Complétude, condition de 130, 131
—, — en représentation énergétique 154
—, — — d'impulsion 152
— du système de fonctions 36
Conditions de raccordement des fonctions 161
Conservation de l'impulsion en mécanique quantique 92
— de L^2, L_x, L_y, L_z dans un champ central symétrique 179
— de la probabilité 67
Constante de la structure fine 271, 273
Correction pour l'énergie dans la théorie des perturbations 308
— relativiste pour les termes de l'atome 272
CURIE, constante de 343

DE BROGLIE, relation de 16
Décomposition des niveaux dans un champ magnétique 248
— — — — faible 287
— — — — fort 290, 291
Dégénérescence des niveaux d'énergie de l'atome hydrogénoïde 205
Densité de courant de probabilité 76, 242
— de l'énergie d'un champ électromagnétique 231
— de probabilité radiale de l'atome hydrogénoïde 208
— — de trouver l'électron à la distance r du noyau 196
— — — la particule 38
Distance moyenne de l'électron au noyau de l'atome hydrogénoïde 209
Distribution de probabilités des impulsions de l'oscillateur 154
Dualité onde-corpuscule 41

Effet photoélectrique, équation d'EINSTEIN 12, 353
EHRENFEST, théorème d' 86
EINSTEIN et de HAASE, expérience d' 257

EINSTEIN, équation pour l'effet photoélectrique d' 12, 353
Elément matriciel du moment dipolaire 324
Energie de l'atome d'hydrogène dans l'état normal 195
— d'échange 319
— électronique de la molécule H_2 394, 395
— de l'électron relativiste totale 269
— de l'état normal de l'hélium en première approximation 312
— de l'interaction spin-orbite 274 à 277
— d'ionisation de l'atome d'hélium et des ions similaires 312
— — — d'hydrogène 195
— potentielle de l'électron dans l'atome complexe 212
— rayonnée dans l'angle $D\,\Omega$ 233
— du système de deux particules dans une boîte à une dimension 296
— dans la théorie des perturbations 307
Equation de continuité 75
— de HAMILTON-JACOBI 69, 70
— d'onde relativiste 270, 271
— de SCHRÖDINGER stationnaire 65
— — temporelle 65
Equations canoniques de HAMILTON 82
Espace conjugué 115
— de HILBERT 128
— linéaire à n dimensions 102
— — — euclidien 106
Espérance mathématique de la coordonnée 51
— — de l'impulsion 51
— — de la variable dynamique 51
Etat ortho de l'hélium 323
— para de l'hélium 323
— du système, définition 37
Etats de l'atome métastables 382
— stationnaires 66, 77, 155
Extinction de la fluorescence de résonance 367, 368

Fonction d'action 69
— — réduite 71
— angulaire de l'atome hydrogénoïde 200
— delta, définition 126
— —, propriétés 127, 128
— hamiltonienne 45
— d'onde, conditions standardisées 23
— — de l'électron avec spin 259, 260
— — de l'état ψ dans la représentation-F 145
— — d'un oscillateur 55
Fonction d'onde du système de deux particules antisymétrique 298, 317
— — — — — dans une boîte à une dimension 296
— — — — — symétrique 297, 316
— — — de n particules antisymétrique 293, 300
— — — — — symétrique 293, 299
— propre de l'opérateur 24
— — radiale de l'électron s de l'atome d'hydrogène 192
— radiale de l'atome hydrogénoïde 202
Fonctions d'onde de l'atome hydrogénoïde 207
— — dans la théorie des perturbations 307
— propres du moment dans un champ de forces central 187
Formule de la structure fine 278
Formules de passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées sphériques 175
— des séries principales des spectres des métaux alcalins 216
FRANCK et CARNOT, expérience de 365
— et HERTZ, expérience de 10

Hamiltonien de la particule libre 165
HEISENBERG, équation de 143
HEITLER-LONDON, théorie de la molécule H_2 389 à 392

Indépendance linéaire des fonctions 32
Intégrale de COULOMB 318
— — pour la molécule H_2 393
— d'échange 318
— — pour la molécule H_2 394
— du mouvement, définition 141
— de recouvrement 390
Intensité de la raie 385
Inversion, opérateur d' 97
—, transformation par 96

KAPITSA, obtention de champs magnétiques hyperintenses 291
KRONECKER, symbole de 107

LAMB-RETHERFORD, expérience de 280
LANDÉ, facteur de 286
LAPLACE, équation de 181
Largeur du niveau d'énergie 374, 376
LEYPOUNSKI et LATYCHEV, expérience de 364

Liaison homéopolaire 387, 388
— ionique 387
— *jj* 337
— *ls* 337
Loi de conservation de parité 98

Matrice complexe conjuguée 113
— conjuguée hermitienne 113
—, définition 109
— inverse 114
— nulle 113
— de l'opérateur F dans sa base propre 125
— transposée 113
— unité 113
Matrices, égalité 110
Méthode BKW 168
Modèle vectoriel de l'atome 266, 285
— — — à deux électrons de valence 335 à 337
Moment dipolaire moyen de la transition 227
— magnétique du courant volumique 243
— — intrinsèque de l'électron 252
— total de l'électron dans l'atome 265
MORSE, formule de 395
MOSELEY, loi de 346
Multiplicité de dégénérescence de la valeur propre 120

Niveaux d'énergie de l'atome alcalin 214
— — — de césium 220
— — — d'hélium 303
— — — d'hydrogène 206
— — — de lithium 217
— — — de magnésium 334
— — — de sodium 219
— — du mercure 358
— — X 350
— — — du tungstène 352
Nombre quantique du moment 182
— — principal 204
— — — effectif 214
— — de la projection du moment 185
Nombres quantiques définissant l'état de l'atome hydrogénoïde 204
Non-commutativité des composantes L_x, L_y, L_z 178, 179
Normalisation des fonctions d'onde 29, 33
— — — du spectre continu 166, 167
Norme du vecteur 107

Opérateur du carré du moment en coordonnées sphériques 177
—, définition 18
— énergie dans un champ central symétrique 179
— de l'espace euclidien à n dimensions, définition 117
— de HAMILTON 64
— — dans le cas d'un champ extérieur arbitraire 223
— — de deux électrons dans un champ de forces central 304
— — en présence d'un champ magnétique 245, 246
— — relativiste 269
— — pour le système de deux particules 294
— — dans la théorie des perturbations 307
— de LAPLACE (le laplacien) 64
— — en coordonnées sphériques 194
— de LEGENDRE 177
— —, fonctions propres et valeurs propres 181 à 183
— linéaire 19
— de moment en coordonnées cartésiennes 175
— — — sphériques 175
— de permutation 293
— unitaire 117
Opérateurs anticommutatifs 21
— coordonnée et impulsion dans l'espace hilbertien 150
— hermitiens 26, 120
— principaux de la mécanique quantique 47
—, produit 20
—, somme 20
Orthogonalité des fonctions 29
— des vecteurs 107
— — propres de l'opérateur hermitien 121
OUMOV-POYNTING, vecteur 404

Paramagnétisme des terres rares 344
PASCHEN-BACK, effet 289
Passage de la représentation-F à la représentation-G 146, 147
PAULI, hypothèse de la nature duale des propriétés de l'électron 251
—, matrices de 263
—, principe de 300, 301
Photon 15
PLANCK, constante de 7, 9
—, formule de la distribution de l'énergie 6

Point du spectre continu 130
— — discret 130
POISSON, crochets et loi de conservation 90, 91
—, — quantiques de 80
Principe d'équilibre détaillé 363
— de superposition en mécanique quantique 42, 43
Probabilité de l'émission forcée 232
— de l'excitation thermique en fonction de la température 362
— de transition d'un état à l'autre 227, 228, 230
— — en l'unité de temps sous l'influence d'une radiation non polarisée 232
— de trouver la particule 39
— — — dans un champ de forces central 191
Produit scalaire dans l'espace linéaire arbitraire 106
— — des fonctions 29

Quantification de l'orientation du moment vecteur 188
— spatiale, diagrammes polaires 192, 193
Quantum d'action 5

Raie de résonance du magnésium 335
Règle d'alternance des multiplicités 340
— de déplacement dans les spectres complexes 340
— d'interdiction des intercombinaisons 381
— des intervalles des spectres triplets 339
— de LAPORTE 239 à 241
— de sélection lors des transitions avec participation de deux électrons 380
— des sommes 379
Règles de sélection pour le moment total de l'électron 268
— — pour un oscillateur 234, 235
— — pour la radiation de l'électron dans un champ de forces central 235 à 239
Relation magnétomécanique 244
Relations d'incertitude de HEISENBERG 63, 137
Représentation d'interaction de DIRAC 143
RITZ, principe de combinaison de 8, 9
RYDBERG, constante de 8

SCHRÖDINGER, équation pour l'atome dans un champ magnétique 247, 248
—, — — d'hélium 310, 313
—, — — hydrogénoïde à l'état *s* 194
—, — — — générale 200
—, — — du métal alcalin 212
—, — pour deux électrons dans un champ de forces central 305
—, — pour la molécule 388
—, — en notations de DIRAC 142
—, — pour l'oscillateur en représentation d'impulsion 153
—, — radiale pour l'atome hydrogénoïde 201
—, — dans la théorie des perturbations 308
Série isoélectronique 344, 345
— des spectres des métaux alcalins diffuse 218
— — — — fine (sharp) 218
— — — — fondamentale (de BERGMAN) 218
— — — — principale 215, 216
Spectre énergétique de l'atome hydrogénoïde 194, 204
— — de l'oscillateur 140
— — de la particule libre 165
— — du rotateur 187
— de niveaux d'énergie de la particule dans une boîte de potentiel 162
— de l'opérateur 24
Spectrographe magnétique 354
Spin de l'électron 252
Structure des périodes du tableau périodique réel 328 à 333
— du tableau périodique idéal 328
Susceptibilité paramagnétique de l'atome 342
Symboles des états de l'atome hydrogénoïde 205
— — d'atomes et d'ions 344
— — aux différents moments 185
— — énergétiques de l'électron dans l'atome 267
— — à *n* et *l* différents 326
— des termes de l'atome 267
Symétrie dynamique 89
— géométrique 89

Terme de l'atome hydrogénoïde de l'équation de DIRAC 269
— — du métal alcalin 214
— d'échange dans l'énergie 319
Termes des atomes complexes 338
— — — en première approximation 211

Termes des ions isoélectroniques 345
— spectraux 9
Transparence de la barrière 174
Triplet de l'hélium 302
— simple de LORENTZ 249

Valeur moyenne de la distance de l'électron *s* de l'atome d'hydrogène à partir du noyau 198
— — de l'énergie cinétique de l'oscillateur 56
— — — potentielle de l'électron *s* de l'atome d'hydrogène 197, 198
— — — — de l'oscillateur 56
— — de l'impulsion de l'oscillateur 55
— propre de l'opérateur 24, 120
Valeurs propres du moment dans un champ de forces central 186
— — de l'opérateur hermitien 121
— — — Q dans la représentation-F 145, 146
Variable dynamique et son opérateur 46
Variables dynamiques 37, 38, 44
Vecteur axial, définition 95
— bra 115
— ket 115
— polaire, définition 95
— propre généralisé de l'opérateur 130
— — de l'opérateur 120
— spin 260, 261
Vecteurs linéairement indépendants 103
Vie moyenne des états excités pour différents atomes 372
Vis de pas à droite, définition 94
— — à gauche, définition 94

WOOD, expériences de détermination de la durée de vie des états excités 371
—, — avec l'excitation par cascades 361

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre I. BASES EXPÉRIMENTALES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE .. 5

§ 1. Introduction 5
§ 2. Niveaux énergétiques 6
§ 3. Photons 11
§ 4. Expérience de Vavilov et de Broumberg 13
§ 5. Propriétés ondulatoires des particules de la matière 15

Chapitre II. APPAREIL MATHÉMATIQUE DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE DE SCHRÖDINGER 18

§ 6. Introduction 18
§ 7. Opérateurs linéaires 18
§ 8. Valeurs propres et fonctions propres des opérateurs linéaires 23
§ 9. Opérateurs auto-adjoints (hermitiens) 26
§ 10. Orthogonalité et normalisation des fonctions propres des opérateurs auto-adjoints 29
§ 11. Cas de dégénérescence 32
§ 12. Développement en fonctions orthogonales 34
§ 13. Fonction d'onde 37
§ 14. Principe de superposition 39
§ 15. Variables dynamiques de la mécanique quantique 44
§ 16. Valeurs propres et fonctions propres des opérateurs de la mécanique quantique 48
§ 17. Valeurs moyennes 50
§ 18. Exemples de calcul des valeurs moyennes 55
§ 19. Relations de commutation 57
§ 20. Relations d'incertitude 60
§ 21. Equation de Schrödinger 63
§ 22. Passage limite à la mécanique classique 68
§ 23. Densité et courant de probabilité 74
§ 24. Etats stationnaires 77
§ 25. Crochets de Poisson 79
§ 26. Dérivation des opérateurs par rapport au temps 82
§ 27. Equations quantiques du mouvement 84
§ 28. Symétrie et lois de conservation 88
§ 29. Symétrie entre la droite et la gauche 94
§ 30. Loi de conservation de parité en mécanique quantique 96

Chapitre III. ÉLÉMENTS DE LA THÉORIE DES REPRÉSENTATIONS 99

§ 31. Eléments d'algèbre vectorielle 100
§ 32. Espace linéaire à n dimensions 102
§ 33. Espace euclidien à n dimensions 106
§ 34. Algèbre matricielle 109

§ 35. Notations de Dirac 114
§ 36. Opérateurs linéaires de l'espace euclidien 116
§ 37. Représentation matricielle des opérateurs linéaires 122
§ 38. Fonction delta 126
§ 39. Espace de Hilbert 128
§ 40. Notions fondamentales en mécanique quantique 132
§ 41. Problème de l'oscillateur linéaire 138
§ 42. Equations dynamiques de la mécanique quantique 140
§ 43. Mécanique quantique en représentation-F 144
§ 44. Représentation-x (ou en coordonnées) 148
§ 45. Représentation-p (ou d'impulsion) 152
§ 46. Représentation énergétique 154

Chapitre IV. MOUVEMENT UNIDIMENSIONNEL 157

§ 47. Propriétés générales du mouvement unidimensionnel 157
§ 48. Puits de potentiel 159
§ 49. Particule libre 165
§ 50. Approximation quasi classique (méthode BKW) 168

Chapitre V. MOUVEMENT DANS UN CHAMP DE FORCES CENTRAL 175

§ 51. Moment cinétique 175
§ 52. Propriétés du moment cinétique 178
§ 53. Fonctions propres et valeurs propres de l'opérateur du carré du moment cinétique 181
§ 54. Fonctions propres et valeurs propres de l'opérateur de la projection du moment cinétique 184
§ 55. Description des différents états dans un champ de forces central 184
§ 56. Quantification spatiale 187
§ 57. Représentation graphique 189
§ 58. Etat normal de l'atome hydrogénoïde 194
§ 59. Problème de Kepler. Cas général 200
§ 60. Modèle de l'électron de valence 210
§ 61. Séries spectrales des métaux alcalins 215

Chapitre VI. RADIATION 222

§ 62. Méthode de variation des constantes 222
§ 63. Absorption et émission de la lumière 224
§ 64. Calcul des coefficients d'Einstein 230
§ 65. Règles de sélection 233
§ 66. Magnéton de Bohr 241
§ 67. Théorie de l'effet Zeeman normal 244

Chapitre VII. SPIN 250

§ 68. Hypothèse de l'électron tournant 250
§ 69. Expérience de Stern-Gerlach 254
§ 70. Effets magnéto-mécaniques 257
§ 71. Mécanique quantique de l'électron doué du spin 258
§ 72. Moment cinétique total de l'électron dans l'atome 264
§ 73. Formule de la structure fine des termes. Correction relativiste 269
§ 74. Formule de la structure fine. Interaction spin-orbite 274
§ 75. Déplacement des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène 279
§ 76. Doublets des métaux alcalins 281
§ 77. Effet Zeeman anomal (complexe) 282
§ 78. Théorie de l'effet Zeeman anomal (complexe). Champ faible 284
§ 79. Théorie de l'effet Zeeman anomal. Champ fort 289

Chapitre VIII. ATOMES À ÉLECTRONS MULTIPLES 292

§ 80. Principe d'indiscernabilité des particules identiques 292
§ 81. Dégénérescence d'échange 294
§ 82. Principe de Pauli 297
§ 83. Spectre de l'hélium. Parahélium et orthohélium 301
§ 84. Equation de Schrödinger pour deux électrons dans un champ de forces central 304
§ 85. Théorie des perturbations pour des valeurs propres simples (non dégénérées) 306
§ 86. Etat normal de l'atome d'hélium 310
§ 87. Problème de l'hélium. Cas général 313
§ 88. Energie en première approximation 317
§ 89. Etats singulets et triplets de l'hélium 321
§ 90. Théorie de la classification périodique de D. Mendeleïev 325
§ 91. Structure des différentes périodes du tableau périodique de D. Mendeleïev 328
§ 92. Spectres des atomes du second groupe de la classification périodique 333
§ 93. Certaines régularités des spectres complexes 340
§ 94. Propriétés magnétiques des atomes 342
§ 95. Spectres des ions isoélectroniques 344
§ 96. Spectres des rayons X 347
§ 97. Schéma des niveaux d'énergie des spectres de rayons X 349
§ 98. Détermination directe des niveaux d'énergie de rayons X 353

Chapitre IX. ATOMES EXCITÉS 357

§ 99. Excitation optique et fluorescence de résonance 357
§ 100. Excitation par cascades 360
§ 101. Excitation thermique 362
§ 102. Chocs de seconde espèce 363
§ 103. Fluorescence sensibilisée 364
§ 104. Résonance au cours du transfert d'énergie par des chocs de seconde espèce 366
§ 105. Durée de vie des états excités 371
§ 106. Largeur des niveaux. Auto-ionisation 373
§ 107. Intensité des raies spectrales 377
§ 108. Etats métastables 380
§ 109. Transitions interdites 383
§ 110. Théorie quantique des molécules simples 387

ANNEXES 397

I. Quelques intégrales utiles 397
II. Energie d'interaction électrostatique de deux charges 399
III. Radiation dipolaire et quadrupolaire 402

INDEX 406

À NOS LECTEURS

Les Editions Mir vous seraient très reconnaissantes de bien vouloir leur communiquer votre opinion sur le contenu de ce livre, sa traduction et sa présentation, ainsi que toute autre suggestion.

Notre adresse: Editions Mir,
2, Pervi Rijski péréoulok,
Moscou, I-110, GSP, U. R. S. S.

Imprimé en Hongrie

DANS LA MÊME COLLECTION

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

par M. Karapétiantz

L'auteur expose les principes fondamentaux de la thermodynamique chimique et les applications élémentaires de la thermodynamique à l'étude des équilibres de phase. Le livre présente de nombreux diagrammes et schémas de calcul, ainsi que des données de référence permettant de résoudre les problèmes types de la thermodynamique chimique.

Le présent manuel s'adresse aux étudiants en chimie et en chimie physique. Il sera fort utile aux enseignants de chimie physique et de disciplines connexes, ainsi qu'aux spécialistes et aux chercheurs désirant se familiariser avec la thermodynamique chimique.